

## 植物补光用非晶态 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的燃烧合成及性能

张 义\* 周翠平 张启凤 冯馨丹

(四川农业大学理学院,雅安 625014)

**摘要:** 采用燃烧法合成了非晶态  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉,利用X射线衍射、扫描电镜、荧光光谱表征了材料的结构、形貌和发光性能,并进一步制成了LED(light-emitting diode)光源,探讨了补光对小麦生长速率和光合色素含量的影响。与固相法合成的晶态  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  相比,非晶态  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉中  $\text{Eu}^{3+}$  离子配位环境的对称性减小,因而显著提高了  ${}^7F_2$  能级相对于  ${}^7F_1$  能级的发射强度,使得红光相对橙光成分明显增加,色坐标位于(0.661,0.339),色纯度从90.9%提高为95.9%,适用于植物补光LED。同时,该非晶态荧光粉克服了一般非晶基质中  $\text{Eu}^{3+}$  发光较弱的问题,荧光内量子效率可高达79.8%,用其制成的LED灯能有效促进小麦的生长,使得叶片中叶绿素和胡萝卜素含量提高了约28%。

**关键词:** 荧光粉; 燃烧法; 非晶态; 植物补光

中图分类号: O482.31; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)06-1073-08

DOI: 10.11862/CJIC.2022.114

## Combustion Synthesis and Performances of Amorphous $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor for Plant Growth Lighting

ZHANG Yi\* ZHOU Cui-Ping ZHANG Qi-Feng FENG Xin-Dan

(College of Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an, Sichuan 625014, China)

**Abstract:** Amorphous  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  phosphors were synthesized by the combustion method and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and photoluminescence spectra to study the structure, morphology, and luminescent properties. Then it was further applied in wheat growth lighting LEDs (light-emitting diodes) to investigate the illumination effect on growth rate and photosynthesis pigments of wheat. Compared with the crystalline sample synthesized by the solid-state method, the amorphous  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  phosphor can increase the emission intensity of  ${}^7F_2$  energy-level transition relative to  ${}^7F_1$  energy-level from 2.8 to 5.3 by reducing the coordination environment symmetry around  $\text{Eu}^{3+}$  ions, and the emission peak showed a redshift from 611 to 613 nm. The amorphous  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  phosphor exhibited a color coordinate of (0.661, 0.339) and a color purity of 95.9% as compared with 90.9% of the crystalline sample, which is more suitable for applications in plant growth lighting LEDs. The amorphous  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  phosphor overcomes the problem of low luminous efficiency of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the amorphous host, which achieved a high internal quantum efficiency of 79.8% and an external quantum efficiency of 43.0%. Besides, the emission intensity of the amorphous  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  phosphor at 150 °C can maintain 46.3% of that at room temperature. Finally, the as-fabricated LED lamp can accelerate the growth rate of wheat, resulting in an improvement of 28% of the content of chlorophyll and carotene, which shows a potential to be applied in agricultural lighting LEDs.

**Keywords:** phosphor; combustion method; amorphous; plant growth lighting

收稿日期: 2022-02-10。收修改稿日期: 2022-04-07。

四川省教育厅自然科学基金(No.18ZB0457)资助。

\*通信联系人。E-mail: yizhang@sicau.edu.cn

## 0 引言

光对植物的生长至关重要,在植物栽培中适当补光能起到促进植物生长、提高作物产量、改善作物品质等作用<sup>[1]</sup>。但传统的人工补光光源如白炽灯、荧光灯、卤素灯等存在着能耗大、成本高、寿命有限等问题,限制了植物补光的推广和发展<sup>[2]</sup>。近年来,由于LED光源具有能耗低、寿命长、无污染等优点,在照明领域得到了迅速发展,在植物补光上也有良好的应用前景<sup>[3-4]</sup>。目前,在InGaN基LED芯片上涂敷一层荧光粉是主流的LED灯制备方法,因此,植物补光LED灯中荧光粉的性能很大程度上决定了植物的补光效果<sup>[5]</sup>。

激发和发射波段是荧光粉的重要性能参数。由于InGaN基LED芯片的电致发光处于近紫外或蓝光波段,这就要求植物补光LED灯用荧光粉能被近紫外或蓝光激发。同时,由于植物进行光合作用的叶绿素的吸收波段主要处于蓝、红光波段,因此植物补光用荧光粉的发射也要处于这2个波段之一<sup>[6]</sup>。稀土离子Eu<sup>3+</sup>的4f电子层内能级跃迁(<sup>6</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>)会产生稳定的红光波段的发射,恰好处于叶绿素的红光吸收波段,因此可作为植物补光用荧光粉的发光中心<sup>[7]</sup>。据文献报道,Eu<sup>3+</sup>在晶态La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>基质中的激发波段处于近紫外和蓝光区间<sup>[8-10]</sup>,且有较强的发射。然而,晶态La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>基质中Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>磁偶极跃迁所产生的橙光占据了一定强度,对植物补光用处不大,且降低了荧光粉的色纯度,不利于在植物补光和白光LED中应用<sup>[11]</sup>。研究表明,Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>能级跃迁属于电偶极跃迁,对配位环境的对称性极为敏感,当配位环境的反演对称程度较高时,由于宇称禁戒,会导致其发射强度很弱,反之则增强<sup>[12-14]</sup>,因此改变Eu<sup>3+</sup>配位环境的对称性就可以调控<sup>7</sup>F<sub>2</sub>相对于<sup>7</sup>F<sub>1</sub>能级的发射强度<sup>[15-16]</sup>。基于此,我们采用燃烧法合成了Eu<sup>3+</sup>掺杂的非晶态La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xEu<sup>3+</sup>(LTO:xEu<sup>3+</sup>)荧光粉,其中x为Eu<sup>3+</sup>的掺杂浓度,Eu、La物质的量比值n<sub>Eu</sub>/n<sub>La</sub>=x/(1-x)。利用非晶态下的无序度增加和Eu<sup>3+</sup>配位环境的对称性降低来提升<sup>7</sup>F<sub>2</sub>相对于<sup>7</sup>F<sub>1</sub>能级的发射强度,以增加红光的相对强度,并研究晶态转变对LTO:Eu<sup>3+</sup>荧光粉的光谱特性的影响。在此基础上,用非晶态LTO:xEu<sup>3+</sup>荧光粉制成了植物补光LED灯,探索了该LED灯对提高小麦生长速率和光合色素含量的作用。

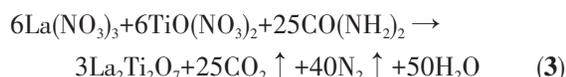
## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

采用燃烧法制备了非晶态LTO:xEu<sup>3+</sup>荧光粉。以非晶态LTO:20%Eu<sup>3+</sup>荧光粉为例,制备过程如下:称取0.01 mol的钛酸四丁酯,并向其中加入少量H<sub>2</sub>O,形成白色沉淀,再加入4 mL浓硝酸(68%),搅拌得到TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>澄清溶液A,主要反应如下:



称取0.704 g的氧化铕,向其中加入3 mL浓硝酸溶解,得到硝酸铕溶液。再称取0.008 mol的硝酸镧加入其中,得到澄清溶液B。将溶液B加入溶液A中,再加入2 g的尿素,得到白色糊状混合物。将混合物推入预先升温至600 °C的管式炉中(空气气氛),反应物在几秒内发生沸腾、浓缩、冒烟起火并迅速燃烧,2 min后反应完成,得到泡沫状荧光粉产物。称取一定量非晶态LTO:20%Eu<sup>3+</sup>荧光粉加入LED用AB胶中,搅拌后均匀涂覆到LED芯片(373 nm)上,固化后得到LED光源。其他掺杂浓度的非晶态LTO:xEu<sup>3+</sup>粉末制备方法类似,按相应化学计量比称取原料。其中未掺杂的LTO的化学反应式如下:



采用高温固相法制备晶态LTO:20%Eu<sup>3+</sup>荧光粉:称取相应化学计量比的氧化镧、二氧化钛、氧化铕,研磨30 min后放入马弗炉内空气中烧结,以10 °C·min<sup>-1</sup>的速率升温至1 400 °C,保温2 h,自然降至室温后取出研磨,即得到晶态LTO:20%Eu<sup>3+</sup>荧光粉。

### 1.2 表征

使用日本Rigaku公司D/MAX-2500型X射线衍射仪(XRD)测定样品的物相结构,所用X射线辐射源为Cu Kα,波长0.154 06 nm,工作电压40 kV,工作电流40 mA,2θ=10°~80°。使用蔡司EVO18型扫描电子显微镜(SEM,工作电压20 kV)观察样品形貌,并测定样品的能谱(EDS)。采用爱丁堡FLS920荧光光谱仪测量样品的激发和发射光谱。将爱丁堡FLS980荧光光谱仪与BaSO<sub>4</sub>积分球联用,测量荧光粉的荧光量子效率(η),计算公式如下:

$$\eta = \frac{I_{\text{em}}}{I_{\text{abs}}} = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_s} \quad (4)$$

其中L<sub>s</sub>为荧光粉发射光谱强度,E<sub>R</sub>为BaSO<sub>4</sub>积分球

中激发光光谱强度,  $E_s$  为积分球中放入荧光粉后的激发光光谱强度。实验中激发光波长为 394 nm, 激发光光谱强度积分波段为 383~403 nm, 发射光光谱强度积分波段为 562~766 nm。小麦种子(品种为西农 529)购于陕西长丰种业有限公司, 分别在 2 种光照模式下进行盆栽种植, 一种为日光灯单独光照, 一种为日光灯+LED 光源。用 95% 乙醇提取小麦叶片中的光合色素, 将小麦叶片、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  和 95% 乙醇混合, 研磨充分后过滤, 定容为 25 mL 溶液。用上海美谱达公司 V-1100D 可见分光光度计分别测量溶液在 665、649、470 nm 处的吸光度, 获得叶绿素 a、叶绿素 b 和胡萝卜素的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

首先对样品进行了 XRD 表征。图 1 为高温固相法和燃烧法制备的 LTO 的 XRD 图。从图中可见, 晶态 LTO:20% $\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 XRD 图与  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  的标准卡片(PDF No.97-000-4132)一致, 说明用固相法得到了纯相 LTO, 同时图中未见  $\text{Eu}^{3+}$  相关的杂相, 说明  $\text{Eu}^{3+}$  离子已经进入到 LTO 晶格中。但燃烧法制备样品的 XRD 图和固相法差别较大, 其中未掺杂的 LTO 有较强的非晶态背景, 但存在少量微弱的衍射峰(在图中用圆圈标出), 并与  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  的标准卡片一致。这说明在未掺杂的 LTO 中, 有少量的晶态物相存在, 但是大部分呈现为非晶态, 结晶度较低。这可能是由于燃烧法的高温持续过程非常短, 材料降温较快, 大部分原子来不及弛豫至晶态下的热力学

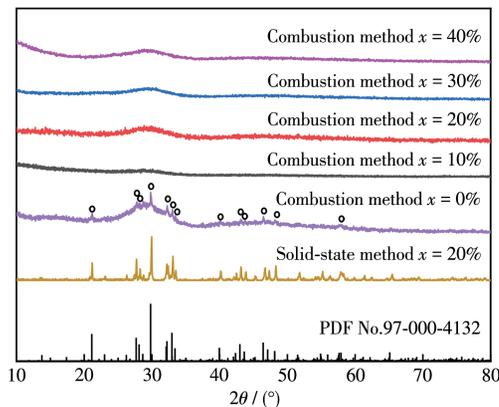


图1 燃烧法和固相法制得的非晶态 LTO:  $\text{xEu}^{3+}$  的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of amorphous LTO:  $\text{xEu}^{3+}$  synthesized by combustion and solid-state method

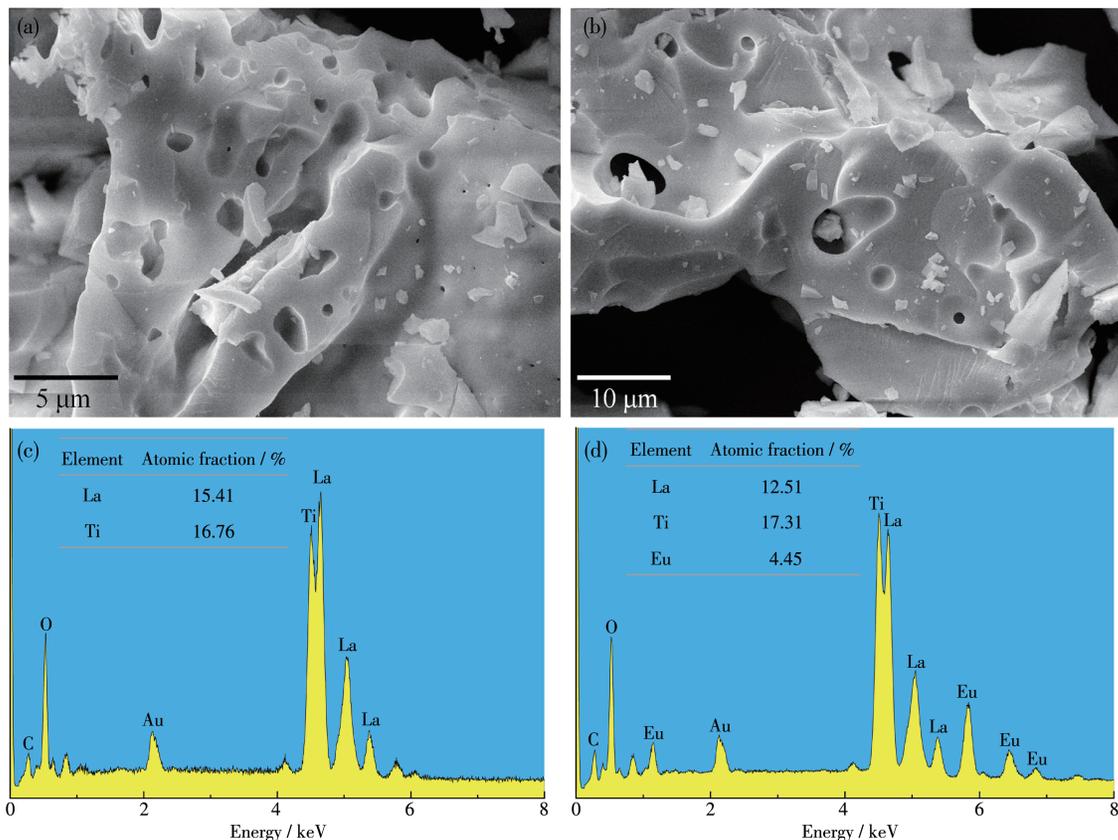
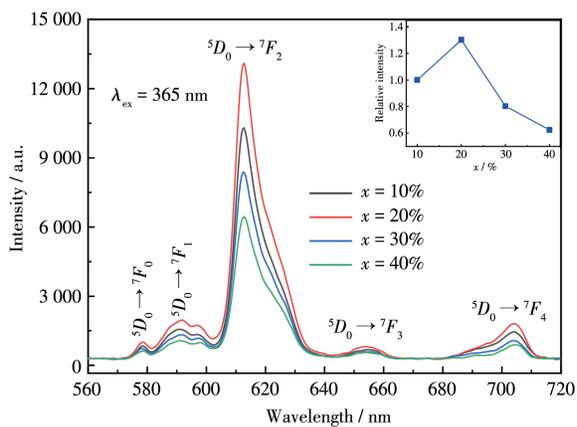
平衡位置, 导致材料以非晶态为主。但燃烧法制备的 LTO:  $\text{xEu}^{3+}$  的 XRD 图中没有出现衍射峰, 只有非晶包, 这说明燃烧法制备的  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂 LTO 为非晶态材料。这一方面可能是由于离子掺杂会使得基质成相更难, 另一方面可能是 Eu 的原子量相对于 La 更大, 降温过程中 Eu 原子更难弛豫到晶态平衡位置, 导致材料呈现为非晶态。

### 2.2 形貌及元素组分分析

图 2a 和 2b 分别为燃烧法制备的非晶态 LTO 及 LTO:20% $\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 SEM 照片。从图中可以发现, 两者的颗粒尺寸达到几十微米, 且表面都表现为多孔状, 分布着一定量的小碎片颗粒。这是由于燃烧法是短时间内进行的剧烈氧化还原反应, 会在瞬间产生高温, 释放出大量的气体和热量<sup>[17]</sup>, 从而在样品表面形成一定量的孔洞, 同时冲击出小的碎片颗粒散布在表面。图 2c 和 2d 分别为非晶态 LTO 及 LTO:20% $\text{Eu}^{3+}$  的 EDS 谱图。从图中可以看出, 非晶态 LTO 中含有 La、Ti、O、C 元素, 而非晶态 LTO:20% $\text{Eu}^{3+}$  中还含有 Eu 元素, 与实验原料的元素种类一致。其中 C 元素的存在可能是尿素中 C 元素的残留所致。另外, 未掺杂的 LTO 中 La、Ti 元素的原子分数很接近, 而非晶态 LTO:20% $\text{Eu}^{3+}$  中 La 与 Eu 的原子分数之和与 Ti 元素接近, 说明样品中各元素的含量与原料称量时的各元素含量基本一致。

### 2.3 发光性能分析

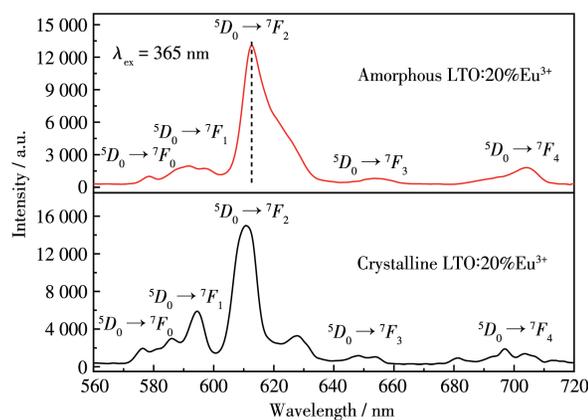
图 3 给出了 365 nm 激发下非晶态 LTO:  $\text{xEu}^{3+}$  荧光粉的发射光谱。从图中可见, 掺杂不同  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的非晶态 LTO:  $\text{xEu}^{3+}$  发射光谱形状基本相同, 5 个主要发射峰位于 578、592、613、654、704 nm 处, 分别对应  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ) 跃迁。随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的提高, 样品发光强度先增大后减小, 在  $x=20\%$  时达到最大。从插图可以看出, 非晶态 LTO:20% $\text{Eu}^{3+}$  的发射强度约为 LTO:10% $\text{Eu}^{3+}$  的 1.3 倍, 随着掺杂浓度的进一步增大,  $\text{Eu}^{3+}$  产生了浓度猝灭, 发射强度急剧变小。图 4 为非晶态 LTO:20% $\text{Eu}^{3+}$  与晶态 LTO:20% $\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射光谱。可以发现, 与晶态 LTO:20% $\text{Eu}^{3+}$  相比, 非晶态荧光粉各跃迁能级的发射峰都出现了宽化, 这是由于非晶态材料不具有周期性结构, 不同发光离子的配位环境并不完全相同, 属于非晶态基质中的“非均一宽化”现象<sup>[18]</sup>。同时, 非晶态 LTO:20% $\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  能级跃迁强度受到了抑制, 而  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁得到了增强,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  相对  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  跃迁的积分强

图2 非晶态LTO (a,c)及LTO:20%Eu<sup>3+</sup> (b,d)的SEM图与EDS谱图Fig.2 SEM images and EDS spectra of amorphous (a, c) LTO and (b, d) LTO:20%Eu<sup>3+</sup>

Inset: curve of relative intensity vs x

图3 非晶态LTO:xEu<sup>3+</sup>荧光粉的光致发射光谱Fig.3 Photoluminescence emission spectra of amorphous LTO:xEu<sup>3+</sup> phosphors

度比值为5.3,显著高于晶态LTO:20%Eu<sup>3+</sup>的2.8,也高于商用荧光粉Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的3.8<sup>[11]</sup>。说明利用非晶态下Eu<sup>3+</sup>配位环境的对称性降低可以有效增强LTO:Eu<sup>3+</sup>的<sup>7</sup>F<sub>2</sub>电偶极跃迁强度<sup>[9]</sup>,从而增加红光成分的相对强度,有利于植物补光应用。此外,非晶态LTO:20%Eu<sup>3+</sup>荧光粉发射峰的位置(613 nm)相对于晶态

图4 晶态和非晶态LTO:20%Eu<sup>3+</sup>荧光粉的发射光谱Fig.4 Emission spectra of crystalline and amorphous LTO:20%Eu<sup>3+</sup> phosphor

LTO:20%Eu<sup>3+</sup>(611 nm)红移了约2 nm,这可能是非晶态下对称性变低,晶体场增强所致<sup>[20-21]</sup>。

图5为在612 nm监测波长发射下,非晶态LTO:xEu<sup>3+</sup>荧光粉的激发光谱。图中主要激发峰位于362、382、394、413、464、532 nm,分别对应电子从基态能级<sup>7</sup>F<sub>0</sub>到<sup>5</sup>D<sub>4</sub>、<sup>5</sup>L<sub>7</sub>、<sup>5</sup>L<sub>6</sub>、<sup>5</sup>D<sub>3</sub>、<sup>5</sup>D<sub>2</sub>、<sup>5</sup>D<sub>1</sub>能级的吸收跃迁。与发射谱类似,随着Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度的提高,激发

谱强度也呈现先增后减的趋势,在  $x=20\%$  时达到最大。图 6 为非晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 与晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的激发光谱。值得注意的是,与晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 相比,非晶态样品的激发谱只有 Eu<sup>3+</sup> 的特征吸收谱线,几乎未出现短波长紫外区的电荷迁移带,且在蓝光波段 464 nm 的激发峰相对强度更高。LTO:Eu<sup>3+</sup> 荧光粉激发谱的电荷迁移带主要来自 O<sup>2-</sup> 的 2p<sup>6</sup> 轨道到 Eu<sup>3+</sup> 的 4f<sup>6</sup> 空态能级的电子迁移<sup>[22]</sup>。可能由于非晶态 LTO: $x$ Eu<sup>3+</sup> 没有形成长程有序的周期性晶格, Eu<sup>3+</sup> 离子的近邻氧配位环境无序度增加,导致了 O<sup>2-</sup>-Eu<sup>3+</sup> 电荷迁移带的消失。此外,464 nm 处更强的激发峰也说明非晶态 LTO: $x$ Eu<sup>3+</sup> 可匹配蓝光 LED 芯片,应用于植物补光或白光 LED 灯中。

图 7 为非晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 与晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的 CIE 色度图。图中给出了 365 nm

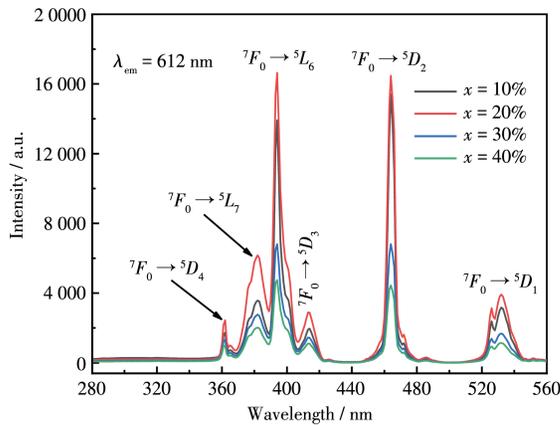


图 5 非晶态 LTO: $x$ Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的激发光谱

Fig.5 Excitation spectra of amorphous LTO: $x$ Eu<sup>3+</sup> phosphors

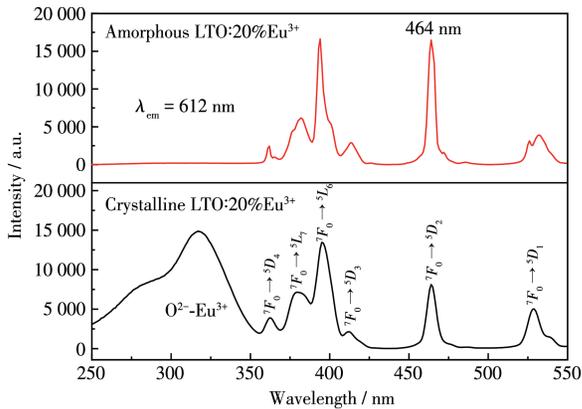


图 6 晶态和非晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的激发光谱

Fig.6 Excitation spectra of crystalline and amorphous LTO:20%Eu<sup>3+</sup> phosphor

紫外光照射下,非晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的照片,由图可知,其呈现出明亮的红色,色度坐标为 (0.661, 0.339),与晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 荧光粉(0.637, 0.363)的色坐标相比,其颜色更红,能匹配植物红光波段的吸收。图 7 同时给出了非晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 制成的 LED 灯的光谱及其通电点亮时的照片,其光谱由 LED 芯片的 373 nm 发射和非晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 的发射组成,点亮后的颜色呈现为暖白色。2 种荧光粉的色纯度通过以下公式计算<sup>[23]</sup>:

$$C = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\% \quad (5)$$

其中,  $(x, y)$  为样品的色度坐标,  $(x_i, y_i)$  为白光的色度坐标,  $(x_d, y_d)$  为样品主波长的色度坐标。对于非晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup>, 其主波长为 613 nm, 对应色度坐标为 (0.675, 0.325),  $(x_i, y_i)$  为 (0.333, 0.333), 其色纯度为 95.9%。晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 荧光粉主波长为 611 nm, 色度坐标为 (0.669, 0.331), 色纯度为 90.9%。该结果表明,由于非晶态下  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  能级跃迁强度相对于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  的增强,使得非晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 具有较高的色纯度,可作为红光荧光粉应用于白光 LED 中。

图 8 为非晶态 LTO:20%Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的荧光量子效率测试图。可以发现,用燃烧法制成的非晶态

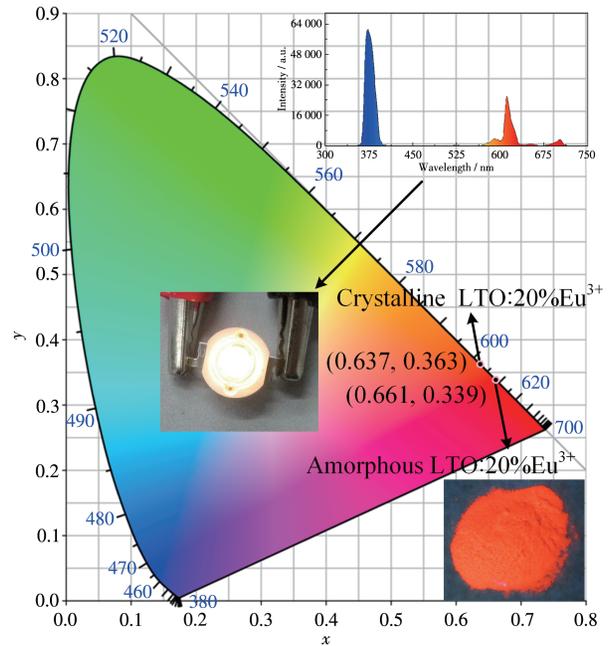


图 7 荧光粉 CIE 色度图与照片、光谱及 LED 灯照片

Fig.7 CIE chromaticity diagram and photographs of phosphors along with emission spectrum and photograph of the LED device

LTO:20%Eu<sup>3+</sup>荧光粉具有较高的内量子效率(IQE),达到了79.8%,同时外量子效率(EQE)也能达到43.0%,克服了一般非晶态基质中Eu<sup>3+</sup>的荧光效率相对较低的问题<sup>[24]</sup>。图9给出了非晶态LTO:20%Eu<sup>3+</sup>荧光粉在不同温度下的发射光谱。可以发现,由于温度猝灭效应,随着温度上升,荧光粉发射强度逐渐下降,如插图所示,在150℃时,其发射光谱积分强度减小为室温下的46.3%。

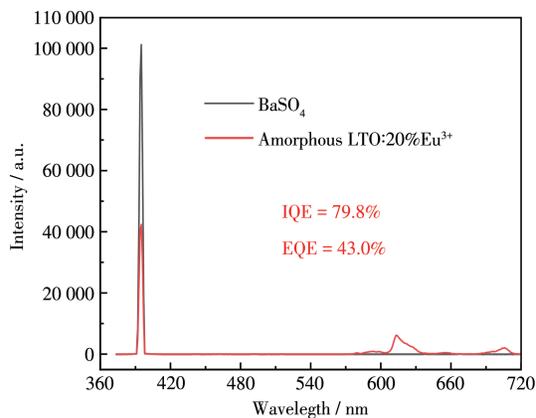


图8 非晶态LTO:20%Eu<sup>3+</sup>的荧光量子效率测试图

Fig.8 Quantum efficiency measurement curves of amorphous LTO:20%Eu<sup>3+</sup> phosphor

## 2.4 植物补光应用

图10为2种补光模式下小麦不同生长期的照



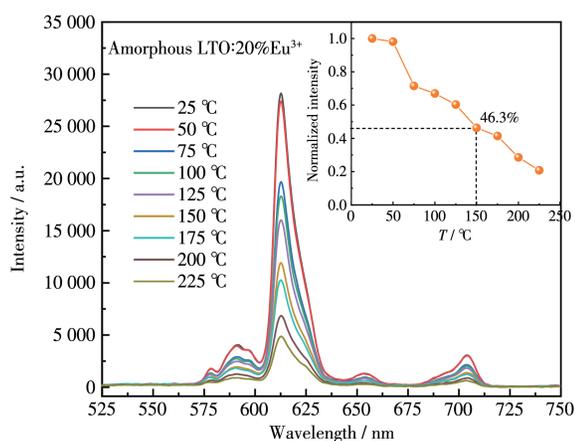
图10 两种补光模式下小麦不同生长期照片

Fig.10 Photographs of wheat in different growth period under two illumination modes

表1 两种补光模式下小麦叶子中的光合色素含量

Table 1 Content of photosynthesis pigments in wheat leaves under two lighting modes

Lighting mode	FW / (mg·g <sup>-1</sup> )		
	Chlorophyll a	Chlorophyll b	Carotenoid
Fluorescent lamp	6.65±0.10	2.51±0.04	9.15±0.06
Fluorescent lamp+LED	8.03±0.23	3.65±0.18	11.68±0.38



Inset: curve of intensity vs  $T$

图9 非晶态LTO:20%Eu<sup>3+</sup>的变温发射光谱

Fig.9 Temperature-dependent emission spectra of amorphous LTO:20%Eu<sup>3+</sup> phosphor

片,A为日光灯+LED灯进行光照,B为日光灯单独光照。可以看出,在LED灯补光下,小麦生长速率明显更快,并且叶子的鲜绿程度更高。这说明该非晶态荧光粉制成的LED灯能有效促进小麦的生长,提高小麦的生长速率,同时增加小麦中叶绿素的积累。光合色素是光合作用的基础,表1列出了2种补光模式下小麦叶片中光合色素的含量(鲜重,FW)。可以看到,不同补光模式下小麦叶片光合色

素含量差异显著,LED灯补光下叶绿素 a、叶绿素 b 总量以及类胡萝卜素的含量均为对照组的 1.28 倍。以上结果说明,在该 LED 灯补光下,小麦叶片中的叶绿素 a、叶绿素 b 及类胡萝卜素的含量都得到了明显提高,该 LED 灯能够有效促进小麦的光合作用,增加各种光合色素的积累。

### 3 结 论

采用燃烧法制得了非晶态  $\text{LTO}:x\text{Eu}^{3+}$  荧光粉,其微观形貌表现为多孔洞结构,在近紫外和蓝光激发下的最强发射峰位于 613 nm 处,色度坐标为 (0.661, 0.339)。与晶态荧光粉相比,非晶态  $\text{LTO}:x\text{Eu}^{3+}$  荧光粉中 Eu 格位环境反演对称性下降,使得电偶极跃迁的相对强度得到增强,增加了红光成分,色纯度达到了 95.9%,荧光内量子效率能达到 79.8%,同时 150 °C 下的发射强度能保持为室温下的 46.3%。最后,用非晶态  $\text{LTO}:20\%\text{Eu}^{3+}$  荧光粉制成了 LED 补光灯,并进行了小麦补光实验。结果发现,LED 补光下的小麦生长速率更快,且小麦叶片中的叶绿素总量和胡萝卜素含量提高了约 28%。以上结果表明燃烧法制成的非晶态  $\text{LTO}:x\text{Eu}^{3+}$  荧光粉在植物补光和白光照明 LED 中有一定的应用潜力。

### 参考文献:

[1]Avinash A, Gupta S D. Impact of Light-Emitting Diodes (LEDs) and Its Potential on Plant Growth and Development in Controlled-Environment Plant Production System. *Current Biotechnology*, **2016**,**5**(1):28-43

[2]Sipos L, Boros I F, Csambalik L, Székely G, Jung A, Balázs L. Horticultural Lighting System Optimalization: A Review. *Sci. Hortic.*, **2020**, **273**:109631

[3]Adachi S. Photoluminescence Properties of  $\text{Mn}^{4+}$  - Activated Oxide Phosphors for Use in White-LED Applications: A Review. *J. Lumin.*, **2018**,**202**:263-281

[4]Chen W, Shen L L, Shen C Y, Zhang Z L, Liang X J, Xiang W D.  $\text{Mn}^{4+}$  - Related Photoemission Enhancement via Energy Transfer in  $\text{La}_2\text{MgGeO}_6:\text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$  Phosphor for Plant Growth Light-Emitting Diodes. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2019**,**102**(1):331-341

[5]Fu L Y, Yang Y L, Zhang Y, Ren X F, Zhu Y J, Zhu J J, Wu Y, Wang J, Feng X. The Novel  $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Mn}^{4+}, \text{Ca}^{2+}$  Far-Red-Emitting Phosphors with over 95% Internal Quantum Efficiency for Indoor Plant Growth LEDs. *J. Lumin.*, **2021**,**237**:118165

[6]Zhang Y, Sun S, Yin P F, Yang Y L, Fu L Y, Wang J, Feng X, Rao H B, Wang Y Y. Luminescence-Enhancement and Tunable-Excitation of Far-Red Emitting  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6:\text{Mn}^{4+}, \text{Bi}^{3+}$  Phosphors for Plant Growth Lighting. *J. Lumin.*, **2020**,**224**:117268

[7]Li L, Pan Y X, Huang Y, Huang S M, Wu M M. Dual-Emissions with Energy Transfer from the Phosphor  $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  for Application in Agricultural Lighting. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**724**:735-743

[8]Sun Z, Zhang Q H, Li Y G, Wang H Z. Thermal Stable  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  Phosphors for Blue - Chip White LEDs with High Color Rendering Index. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**506**(1):338-342

[9]Park J Y, Park S J, Kwak M, Yang H K. Rapid Visualization of Latent Fingerprints with Eu-Doped  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *J. Lumin.*, **2018**,**201**:275-283

[10]Yang H H, Cheng H, Tang Y G, Lu Z G. Photoluminescence Enhancement of  $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Nanophosphors via  $\text{Li}^+$  Doping. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**,**92**(4):931-933

[11]Xia M F, Ju Z H, Yang H, Wang Z B, Gao X P, Pan F X, Liu W S. Red-Emitting Enhancement by Inducing Lower Crystal Field Symmetry of  $\text{Eu}^{3+}$  Site in  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  Phosphor for N-UV W-LEDs. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**739**:439-446

[12]Yang X, Chen J C, Zheng S S, Chen C. A Downshifting  $\text{Eu}^{3+}$  Doped Glass Embedded with Concave Pyramid Microstructure to Improve the Efficiency of Silicon Solar Cell. *J. Rare Earths*, **2020**,**38**(11):1158-1164

[13]Zhang J P, Wu J M, Lu X L, Ma S W, Lei T Y, Wang S X, Ye Z M, Cheng X. Studying Crystal-Field Splitting Difference of  $\text{Eu}^{3+}$  Ions from Orthorhombic to Cubic  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$ . *Ceram. Int.*, **2020**, **46**(5): 5998-6005

[14]李硕, 郭宁, 梁启蒙, 邓虹霄. 白光 LED 用 Eu 掺杂红色荧光粉. 无机化学学报, **2017**,**33**(4):543-549

LI S, GUO N, LIANG Q M, DENG H X. Red Phosphors Doped by Eu Used in White LED. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2017**,**33**(4):543-549

[15]Walas M, Lisowska M, Lewandowski T, Becerro A I, Łapiński M, Synak A, Sadowski W, Kościelna B. From Structure to Luminescence Investigation of Oxyfluoride Transparent Glasses and Glass-Ceramics Doped with  $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  Ions. *J. Alloys Compd.*, **2019**, **806**: 1410-1418

[16]Pawlik N, Szpikowska -Sroka B, Goryczka T, Zubko M, Lelątko J, Pisarski W A. Structure and Luminescent Properties of Oxyfluoride Glass - Ceramics with  $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$  Nanocrystals Derived by Sol - Gel Method. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2019**,**39**(15):5010-5017

[17]李艳红, 陆海燕, 张永明, 刘茜.  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  发光纳米晶的燃烧合成及性质. 无机化学学报, **2011**,**27**(3):533-536

LI Y H, LU H Y, ZHANG Y M, LIU X. Combustion Synthesis and Properties of  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  Luminescence Nanocrystals. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2011**,**27**(3):533-536

[18]孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料. 北京: 化学工业出版社, **2003**:65-66

SUN J Y, DU H Y, HU W X. *Solid Luminescent Materials*. Beijing: Chemical Industry Press, **2003**:65-66

[19]Rahimian H, Mokhtari H, Shirmardi S P. Improvement of  $\text{Eu}^{3+}$  Emissions in Oxyfluoride Glass and Nano Glass - Ceramic by Electron Beam Irradiation. *J. Lumin.*, **2017**,**187**:535-539

[20]Wang S X, Liu S X, Zhang J P, Ye Z M, Cheng X. Trace Detection of

- Impurity Phase in Preparation of Ye'elimite by  $\text{Eu}^{3+}$  Fluorescence Prober. *Sens. Actuators B*, **2019**,**296**:126607
- [21]Binnemans K. Interpretation of Europium(III) Spectra. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**,**295**:1-45
- [22]Dang P P, Li G G, Yun X H, Zhang Q Q, Liu D J, Lian H Z, Shang M M, Lin J. Thermally Stable and Highly Efficient Red-Emitting  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped  $\text{Cs}_3\text{GdGe}_3\text{O}_9$  Phosphors for WLEDs: Non - concentration Quenching and Negative Thermal Expansion. *Light Sci. Appl.*, **2021**, **10**(1):29
- [23]Yang Y L, Fu L Y, Ren X F, Zhu Y J, Zhu J J, Wu Y, Pu X, Zhang Y.  $\text{Sr}_3\text{LiTaO}_6: x\text{Mn}^{4+}$  Red - Emitting Phosphors for Indoor Plant Growth Lighting: High Thermal Stability and Quantum Efficiency. *J. Lumin.*, **2021**,**238**:118234
- [24]Han S, Du Y, Yuan J, Tao Y T, Wang Y J, Yan S S, Chen D P. Luminescence Behavior of  $\text{Eu}^{3+}$  in Silica Glass Containing  $\text{GdVO}_4: \text{Eu}$  Nanocrystals. *J. Non-Cryst. Solids*, **2020**,**532**:119894