

硫元素掺杂的超窄带零热猝灭蓝光荧光粉: $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16-y}\text{S}_y):\text{Eu}^{2+}$

杨 航¹, 魏 忆¹, 黄勤文¹, 徐婉卿¹, 谈 秀¹, 张欣阳¹, 王振楠¹, 李国岗^{1,2}

(1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉)浙江研究院, 杭州 311305)

摘 要: 采用传统的高温固相法合成出了硫元素掺杂的具有 473 nm 和 525 nm 双发射的 UCr_4C_4 型 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16-y}\text{S}_y):\text{Eu}^{2+}$ 窄带蓝光荧光粉, 并在 UCr_4C_4 结构中实现零热猝灭发光性能, 其发光积分强度在 250 °C 下提升至室温的 107%。 Eu^{2+} 离子的格位占据分析及缺陷表征揭示了对应的发光调控和零热猝灭机理。采用阳离子取代策略(Ti^{4+} 部分取代 Si^{4+})成功消除了荧光粉位于 525 nm 的肩带峰, 将蓝光色纯度从 61.1% 提升至 83.7%, 使 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_3\text{TiO}_{16-y}\text{S}_y):\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉有望成为应用于液晶显示背光的蓝色发光候选材料, 为 UCr_4C_4 型发光材料零热猝灭性能的实现及色纯度的优化提供了新的设计思路。

关键词: UCr_4C_4 结构; 硫元素掺杂; 窄带蓝光; 发光调控; 零热猝灭

中图分类号: TQ422 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3126-08

网络出版时间: 2022-11-14



Sulfur Element Doped Ultra-Narrow Band Zero-Thermal-Quenching Blue Emission Phosphors: $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16-y}\text{S}_y):\text{Eu}^{2+}$

YANG Hang¹, WEI Yi¹, HUANG Qinwen¹, XU Wanqing¹, TAN Xiu¹, ZHANG Xinyang¹, WANG Zhennan¹, LI Guogang^{1,2}

(1. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Zhejiang Research Institute, China University of Geosciences, Hangzhou 311305, China)

Abstract: Sulfur element doped $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16-y}\text{S}_y):\text{Eu}^{2+}$ narrow-band blue emitting UCr_4C_4 phosphors were synthesized by a conventional high-temperature solid-state method. The zero-thermal-quenching performance for the UCr_4C_4 structure was obtained, i.e., the integrated emission intensity at 250 °C increases to 107% rather than that at room temperature. The sites occupation of Eu^{2+} ions and defect analysis reveal the corresponding luminescence adjustment and zero-thermal-quenching mechanism. Also, the cationic substitution strategy of Ti^{4+} for Si^{4+} is designed to eliminate the shoulder band peak located at 525 nm for $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16-y}\text{S}_y):\text{Eu}^{2+}$ phosphors, and the color purity of blue emission is improved from 61.1% to 83.7%. It is indicated that the as-prepared $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_3\text{TiO}_{16-y}\text{S}_y):\text{Eu}^{2+}$ phosphors could be used as a blue-emitting candidate material for liquid crystal display backlighting. This work can provide a guidance for the design of UCr_4C_4 phosphors to achieve the zero-thermal-quenching performance and high color purity.

Keywords: UCr_4C_4 structure; sulfur element doped; narrow-band blue emission; luminescence adjustment; zero-thermal-quenching

当今社会飞速发展, 显示技术被广泛应用于各类电子设备, 如智能手机、平板电脑、高清电视等, 深深影响着人们的日常生活^[1]。作为其代表, 白光发光二极管(LED)背光型液晶显示(LCD)技术经过多年发展已经趋于成熟, 在市场上占据着主导地位^[2]。由于液晶分子本身并不发光, 但是其独特的光电效应却可以将白光光源转换为不同波长的光^[3], 从而

实现多姿多彩的显示效果。为了评价液晶显示效果, 可以采用美国国家电视标准委员会(NTSC)提供的标准^[4]。传统的冷阴极荧光灯(CCFL)背光显示只能达到 NTSC 标准的 65%~75%, 与普通的 LED 背光显示类似, 远远低于有机发光二极管(OLED) 100% 的 NTSC 值^[5], 因此, 开发应用于液晶显示的具有广色域(CG)的高效背光光源迫在眉睫。

收稿日期: 2022-04-28。 修订日期: 2022-08-02。

基金项目: 国家自然科学基金(52072349); 浙江省自然科学基金(LR22E020004)资助。

第一作者: 杨 航(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李国岗(1983—), 男, 教授。

Received date: 2022-04-28. Revised date: 2022-08-02.

First author: YANG Hang (1999—), male, Master candidate.

E-mail: yanghang@cug.edu.cn

Correspondent author: LI Guogang (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ggli@cug.edu.cn

得益于荧光粉转换的白光发光二极管(pc-WLEDs)的低能耗、长寿命和低成本, pc-WLEDs 作为背光源已经被广泛应用于液晶显示^[6]。传统的 pc-WLEDs 背光源是由蓝光芯片和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce) 荧光粉组合而成, 高量子效率和低成本的特性使其主要应用在低端显示器产品中^[7]。但由于 YAG:Ce 荧光粉的宽带黄光发射(半峰宽 FWHM 约为 100 nm), 使得该荧光粉色域只覆盖了 NTSC 标准的 70% 左右^[8]。采用近紫外芯片激发的蓝、绿、红三色窄带荧光粉能有效改善白光质量、提高色域^[9]; 而决定色域的重要因素则是发光材料的发射峰位置和半峰宽, 发光材料半峰宽小于 60 nm 是其应用于 LCD 背光的重要前提^[10]。UCr₄C₄ 类型的晶体结构由于具备高缩合度和高结构刚性的特点, 可以实现稀土 Eu^{2+} 的成功掺杂从而得到窄带发光^[11]。目前已经报道了一系列多色发光的窄带发光材料, 如窄带红光发射荧光粉: $\text{Sr}[\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=614$ nm, FWHM=48 nm)^[12]、 $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=650$ nm, FWHM=50 nm)^[13]; 窄带绿光发射荧光粉: $\text{RbNa}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=523$ nm, FWHM=41 nm)^[1]、 $\text{RbLi}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=530$ nm, FWHM=42 nm)^[10]; 窄带蓝光发射荧光粉: $\text{RbNa}_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=471$ nm, FWHM=22.4 nm)^[14]、 $\text{RbNa}_2\text{K}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=485$ nm, FWHM=26 nm)^[15]等, 这些发光材料均表现出高效率的窄带发光, 在液晶显示领域表现出良好的应用潜力。然而, 荧光粉的应用还受限于自身的热稳定性, 高温(200 °C 左右)下热猝灭效应会严重影响白光发光二极管的效率, 开发具有高效率高热稳定性的荧光粉仍然是一项关键的挑战^[16]。

基于目前最窄的蓝光 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=471$ nm, FWHM=22.4 nm) UCr₄C₄ 型荧光粉, 本研究通过加入 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 制备出 S 元素掺杂的具有卓越零热猝灭性能的 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16-y}\text{S}_y):\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。采用阳离子取代(Ti^{4+} 部分取代 Si^{4+})策略消除了 S 元素掺杂导致的肩带峰, 显著提高了荧光粉的色纯度, 使 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_3\text{TiO}_{16-y}\text{S}_y):\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在液晶显示领域展现出潜在的应用, 设计的 S 元素掺杂及 Ti^{4+} 取代的策略可为 UCr₄C₄ 型荧光粉材料的进一步优化提供新的思路。

1 实验

1.1 样品制备

按照化学计量比, 称取 0.5 mmol 的 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16})$, 所需原料分别为不同纯度(质量

分数)的 Li_2CO_3 (99.999%, 百灵威)、 Na_2CO_3 (AR, 上海国药)、 SiO_2 (99.99%, 阿拉丁)、 Eu_2O_3 (99.99%, 西格玛奥德里奇)。称量好之后将其转移至玛瑙研钵充分研磨 10 min, 然后迅速转移至刚玉坩埚中, 再把坩埚放入刚玉方舟, 随后置于管式炉。混合物先于还原气氛($\text{N}_2/\text{H}_2=9:1$)中以 5 °C/min 的升温速率在 700 °C 下烧结 5 h, 随后升至 800 °C 维持 3 h。待其冷却至室温便得到 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16}):\text{Eu}^{2+}$ (缩写为 RNLSTO:Eu²⁺) 荧光粉。把钠源换成对应比例的 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, 阿拉丁)即可得到掺杂硫元素的 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16-y}\text{S}_y):\text{Eu}^{2+}$ (缩写为 RNLSTOS:Eu²⁺) 荧光粉; 同理, 把 25% SiO_2 替换成 TiO_2 (CR, 上海国药)便可以合成 Ti^{4+} 取代 Si^{4+} 的 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_3\text{TiO}_{16-y}\text{S}_y):\text{Eu}^{2+}$ (RNLSTOS:Eu²⁺) 荧光粉。

1.2 样品表征

用 AXS D8-Focus 型自动 X 射线粉末衍射仪, 以扫描速率为 1(°)/min 在 2 θ 范围内(5°~90°)扫描得到 X 射线粉末衍射(XRD)数据(Cu 靶, K_{α} 辐射源, $\lambda=1.540598$ Å), 并使用 GSAS 软件对结构模型进行了 Rietveld 结构精修。用 S-4800 Hitachi 型场发射扫描电子显微镜进行微观形貌观察与元素分析。用 Fluoromax-4P 型荧光光谱仪, 以 450 W 氙灯为激发源, 激发光谱和发射光谱的狭缝均设置为 1.0 nm, 单色狭缝宽度则调整为 0.5 nm, 在 400~600 nm 波长范围内获得光致发光激发(PLE)和发射(PL)光谱, 同时联用高温荧光附件(TAP-02, 室温~250 °C)检测了样品温度依赖的 PL 光谱。用 FLS1000 型瞬态稳态荧光光谱仪(爱丁堡)测试样品的光致发光衰减曲线和量子效率(PLQY)。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

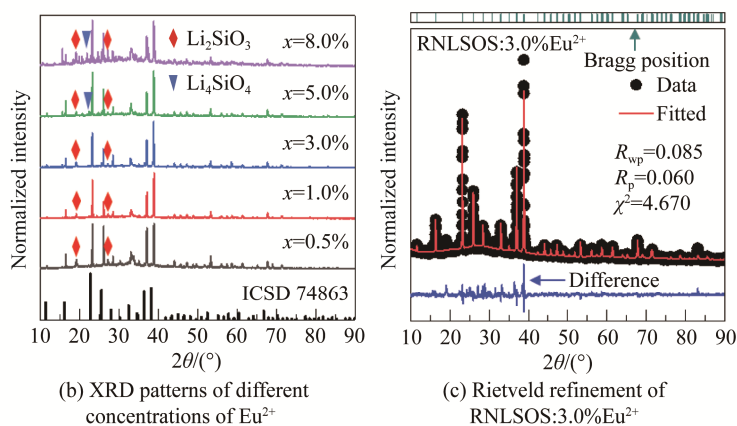
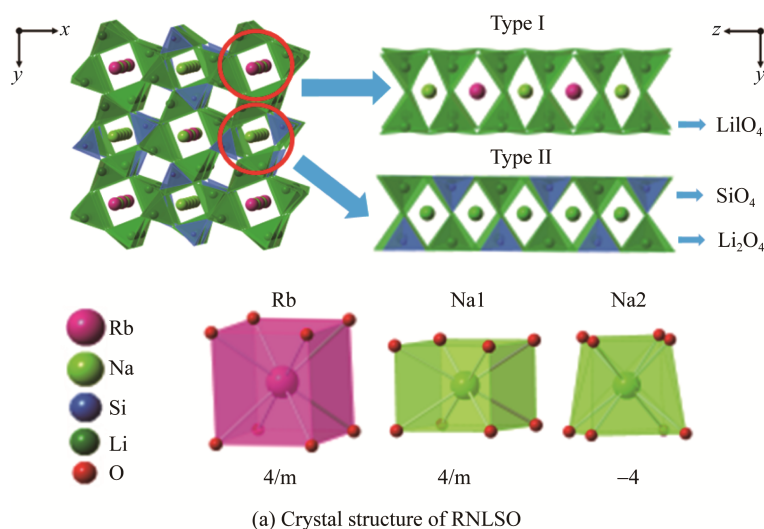
图 1 为 RNLSTO 基质的晶体结构以及 RNLSTOS: $x\text{Eu}^{2+}$ [$x=0.5\%\sim 8.0\%$ (摩尔分数)] 荧光粉的 XRD 谱和 Rietveld 精修结果。由图 1a 可见, RNLSTO 基质晶体结构中 SiO_4 和 LiO_4 四面体通过共享边和角在 [001] 方向上形成了 Vierer 环状通道^[17]。因此 RNLSTO 具有高缩合度的结构框架, 其缩合度 $\kappa=1$ ($\text{Si/Li}:\text{O}$ 摩尔比为 1), 这正是导致激活剂离子 Eu^{2+} 产生窄带发射的重要原因之一^[18]。碱金属阳离子(Rb/Na)则按照一定比例被包裹在不同的通道之中, 根据通道中心阳离子占据情况可以分为 2 种环状通道, 分别命名为类型 I 和类型 II。每个类型 I 通道周围环绕着 4 个类型 II 通道, 同理每个类型 II 通道周围也环绕着 4 个类型

I 通道。类型 I 通道中有 Rb 和 Na1 2 种阳离子位点, 均环绕着 8 个 LiIO_4 四面体。并且 Rb 和 Na1 分别与 8 个 LiIO_4 四面体的距离相等, 所以形成了高度对称(4/m)的(Rb/Na1) O_8 立方体, 有利于 Eu^{2+} 的窄带发光。但在类型 II 通道中只存在环绕着 4 个 SiO_4 四面体和 4 个 Li_2O_4 四面体的核位点。而且 Na^+ 和 Si^{4+} 的平均键长(2.95 Å)与 Na^+ 和 Li^+ 的平均键长(3.11 Å)有明显差异, 这就形成了与类型 I 不同的具有低对称性(-4)的 Na_2O_8 扭曲多面体。通过在该基质中掺杂激活剂 Eu^{2+} 并采取一系列阴阳离子取代策略可以实现 Eu^{2+} 发光性能的调控。由图 1b 可见, 当 Eu^{2+} 的掺杂含量(摩尔分数)从 0.5% 逐渐增加到 3.0%, 样品的衍射峰和标准的 $\text{RbNa}_3(\text{Li}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16})$ 相(ICSD 74863)越来越吻合。而当掺杂含量继续上升到 5.0% 时, 在 $2\theta=22.2^\circ$ 开始出现 Li_4SiO_4 杂峰; 在 $2\theta=19.1^\circ$ 和 27.2° 出现了 Li_2SiO_3 杂峰。由于 Eu^{2+} 的半径与 Li^+ 相差甚大, 无法进入 Li 位点, 所以微量

的 Li_4SiO_4 和 Li_2SiO_3 杂相不会影响样品发光性质。 Eu^{2+} 掺杂含量增加至 8.0%, 样品在 $2\theta=22.2^\circ\sim39.5^\circ$ 开始出现大量杂峰, 说明在该掺杂含量下很难得到纯相。从图 1c 中 $\text{RNLSSOS:3.0\%Eu}^{2+}$ 荧光粉的精修结果可知晶胞参数分别为: $a=10.8884\text{ Å}$, $b=c=6.3032\text{ Å}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; $V=747.3000\text{ Å}^3$ 。 $\text{RNLSSOS:3.0\%Eu}^{2+}$ 的精修参数收敛至 $R_{\text{wp}}=8.52\%$, $R_p=6.04\%$, $\chi^2=4.67$, 证明了精修结果的可靠性。上述结果表明, S 元素和 Eu^{2+} 的掺杂没有改变 RNLSSO 基质的晶体结构, 即使制备样品存在一些杂相, 但是其生成并不影响基质晶体结构和激活剂离子的发光现象。

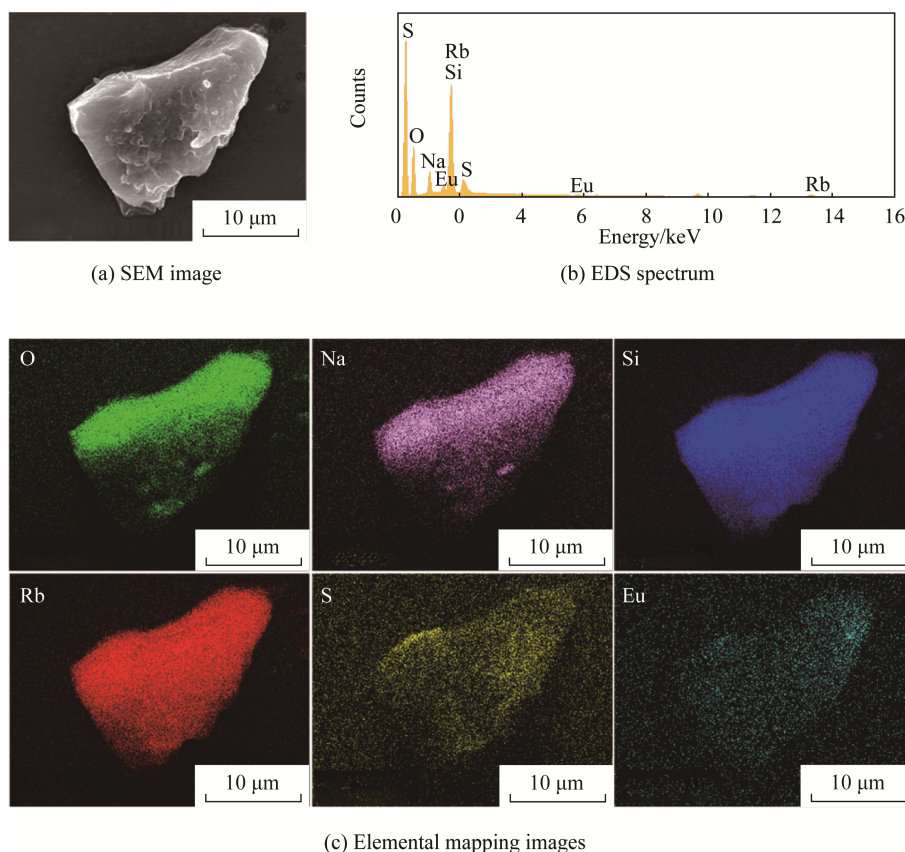
2.2 形貌和元素分析

图 2 为 RNLSSOS:Eu^{2+} 荧光粉的 SEM 和元素分布照片。由图 2a 可见, 样品微粒尺寸在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 具有光滑的表面, 表明所合成的 RNLSSOS:Eu^{2+} 荧光粉具有很好的结晶性。由图 2b 可见, 荧光粉中含有 Rb、Na、Li、Si、O、S、Eu 元素。图 2c 结果表明



Red diamonds represent Li_2SiO_3 and the blue triangles represent Li_4SiO_4 .

图1 RNLSSO 基质的晶体结构示意图以及 RNLSSO:xEu^{2+} 的 XRD 谱和 $\text{RNLSSO:3.0\%Eu}^{2+}$ 的 Rietveld 结构精修图
Fig. 1 Crystal structure of RNLSSO, XRD patterns of RNLSSO:xEu^{2+} and Rietveld refinement of $\text{RNLSSO:3.0\%Eu}^{2+}$

图 2 RNLSSOS:Eu²⁺ 荧光粉的 SEM 照片和元素分布图Fig. 2 SEM morphology, EDS spectrum and elemental mapping images of the RNLSSOS:Eu²⁺

没有元素富集, 所有的元素都均匀分布在所选择样品中, 证明 Eu^{2+} 和 S 元素成功掺杂在 RNLSSO 基质中。

2.3 发光性能分析

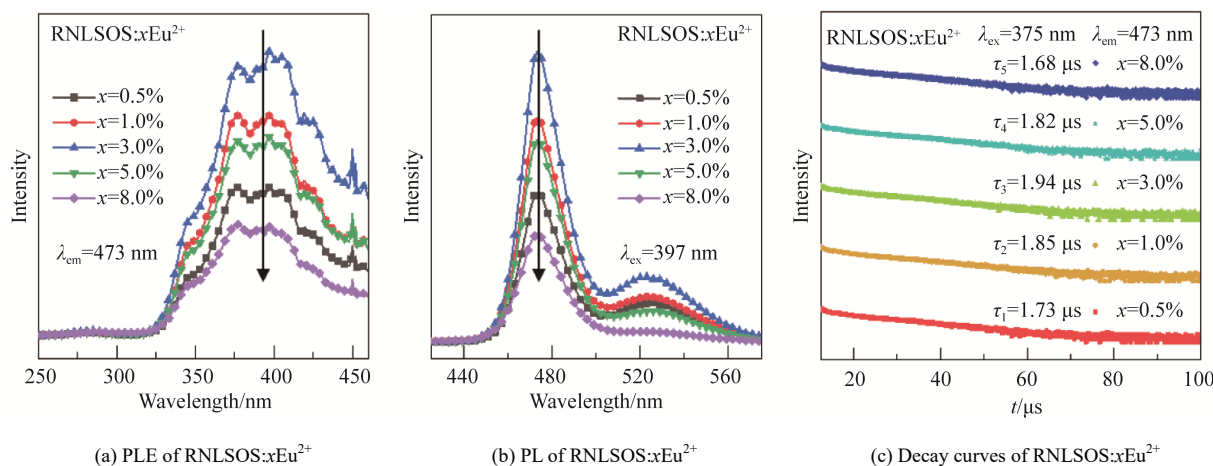
图 3 为 $\text{RNLSSOS}:x\text{Eu}^{2+}$ [$x=0.5\%\sim 8.0\%$ (摩尔分数)] 的激发、发射光谱和对应的发光衰减曲线。由图 3a 可知, $\text{RNLSSOS}:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在 350~450 nm 范围内有很明显的吸收, 拥有 2 个峰值分别为 377 nm 和 397 nm 的宽激发带, 这是 Eu^{2+} 典型的 $4f-5d$ 跃迁造成的^[19], 说明该荧光粉非常适用于商业近紫外 LED 芯片激发。由图 3b 可见, 随着 Eu^{2+} 取代 Na^+ 的摩尔分数从 5.0% 逐渐升到 8.0%, $\text{RNLSSOS}:x\text{Eu}^{2+}$ 的发射强度呈现先升高再下降的现象, 最佳的 Eu^{2+} 掺杂含量为 3.0%, 后续的发光衰减则是激活剂离子的含量猝灭效应导致。为进一步研究所制备样品的发光性能, 测试了该荧光粉的发光寿命, 并通过式 (1) 和式 (2) 的二次函数拟合^[20]:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

$$\tau^* = \frac{(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)}{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)} \quad (2)$$

其中: $I(t)$ 为荧光粉在时间 t 的发光强度; τ_1 和 τ_2 分别为短衰减寿命和长衰减寿命; A_1 和 A_2 则为拟合常数。通过联立式 (1) 和式 (2) 可以得到拟合后的平均寿命 τ^* 。由图 3c 可知, 随着 Eu^{2+} 掺杂含量增大, 对应的荧光寿命也逐渐从 $\tau^*=1.68 \mu\text{s}$ 增加到 $\tau^*=1.94 \mu\text{s}$, 最后降低至 $\tau^*=1.73 \mu\text{s}$, 与对应的光致发光强度变化吻合良好。在室温 (25 °C) 用 397 nm 光源激发, 所制备的 $\text{RNLSSOS}:3.0\%\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉内量子效率为 57.5%, 说明所制备荧光粉具有优异的发光性能。

图 4 为 S^{2-} 和 Ti^{4+} 取代前后荧光粉的荧光光谱对比图、 Eu^{2+} 格位选择性占据机理图和 CIE 色度坐标以及 365 nm 激发下的发光图片。在还原气氛下, S^{2-} 会稳定存在同时部分取代 O^{2-} , 对 Eu^{2+} 的格位占据造成影响。由图 4a 可见, S^{2-} 的掺杂明显减弱了 $\text{RNLSSO}:3.0\%\text{Eu}^{2+}$ 中 250~300 nm 的激发带, 这是由于部分 S^{2-} 和 Eu^{3+} 反应, 促进了 Eu^{3+} 的进一步还原, 导致 Eu^{3+} 在 250~300 nm 范围的电荷迁移带减弱。此外, S^{2-} 掺杂前后荧光粉的最大发射峰均位于 473 nm, 在其高度缩合的晶体结构影响下, 发射峰的半峰宽仅为 22.7 nm, 表现出超窄带的蓝光发射。然而, 与 $\text{RNLSSO}:3.0\%\text{Eu}^{2+}$ 相比, $\text{RNLSSOS}:3.0\%\text{Eu}^{2+}$

图3 RNLSSOS: $x\text{Eu}^{2+}$ 的激发、发射光谱以及在 375 nm 激发下对应的衰减寿命Fig. 3 Excitation and emission spectra of RNLSSOS: $x\text{Eu}^{2+}$ and decay curves of RNLSSOS: $x\text{Eu}^{2+}$ under 375 nm excitation

在 500~575 nm 还有 1 个较宽的肩带峰, 说明 S^{2-} 会影响 Eu^{2+} 的配位环境, 使得 Eu^{2+} 还占据其他的格位, 产生了最大峰值为 525 nm 的弱绿光肩带峰。为了解决这个问题, 通过设计 Ti^{4+} 取代 25% (摩尔分数) 的 Si^{4+} , 改变 Eu^{2+} 晶体场环境, 从而促进 Eu^{2+} 的格位选择性占据, 结果如图 4b 所示。由图 4b 可见, Ti^{4+} 取代后的 RNLSTOS:3.0% Eu^{2+} 荧光粉发射光谱表现出单一的蓝光窄带发射, 极大提高了荧光粉的色纯度, 取代前后对应的色纯度(P)变化可用式(3)进行计算^[21–22]:

$$P = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\% \quad (3)$$

其中: (x, y) 为 CIE 色度坐标; (x_i, y_i) 为白光光源的色度坐标(0.333 3, 0.333 3); (x_d, y_d) 为最大发射峰值对应的色度坐标。结果表明, RNLSSOS:3.0% Eu^{2+} 的色纯度为 61.1%, 当使用 Ti^{4+} 部分取代 Si^{4+} 后, 色纯度提高至 83.7%。

图 4c 为 S^{2-} 和 Ti^{4+} 的引入导致 Eu^{2+} 格位选择性占据的示意图。由图 4c 可见, 原始的 RNLSSO 基质中 Eu^{2+} 占据具有高度对称性的 Rb 和 Na1 位点, 产生了窄带发光^[13]。然而当 S^{2-} 引入该基质当中, Eu^{2+} 除了会占据 Rb 和 Na1 位点, 少数的 Eu^{2+} 还会占据低对称性的 Na2 位点, 导致在 500~575 nm 出现了较弱的肩带峰, 但随后 Ti^{4+} 的引入, 会迫使 Eu^{2+} 不再占据 Na2 位点, 从而实现肩带峰的消除, 这是因为离子半径更大的 Ti^{4+} (离子半径 $r=0.42 \text{ \AA}$) 部分取代 Si^{4+} (离子半径 $r=0.26 \text{ \AA}$) 后形成的 TiO_4 四面体压缩了通道 II 中的 Na_2O_8 六面体, 导致本就扭曲的 Na_2O_8 六面体发生更加严重的晶格畸变, 不再适合

Eu^{2+} 的占据, Eu^{2+} 更倾向于占据对称性更高的 RbO_8 六面体和 NaIO_8 六面体, 从而再次实现窄带发光。

图 4d 分别为 RNLSSO:3.0% Eu^{2+} 、RNLSTOS:3.0% Eu^{2+} 和 RNLSSOS:3.0% Eu^{2+} 的 CIE 色度坐标图及其在紫外灯(365 nm)下对应的发光图片。NLSSO:3.0% Eu^{2+} 在紫外光下表现出典型的蓝光发射, 色度坐标为 (0.1197, 0.1306)。掺杂 S^{2-} 之后, 肩带峰使色度坐标变化为 (0.1357, 0.2721), 表现出青光发射, 色纯度降低。设计 Ti^{4+} 部分取代 Si^{4+} 之后 RNLSTOS:3.0% Eu^{2+} 又从青光区返回蓝光区, 色度坐标为 (0.121 4, 0.148 7), 与 RNLSSO:3.0% Eu^{2+} 非常接近, 说明色纯度得到了极大提高, 上述结果再次验证了肩带峰对发光的影响, 充分证明了用阳离子取代(Ti^{4+} 取代 Si^{4+}) 来调控荧光粉色纯度的可行性。

2.4 热稳定性分析

热稳定性是无机荧光粉能否应用的重要关键指标之一^[23]。图 5 为 RNLSSO:5.0% Eu^{2+} 和 RNLSSOS:5.0% Eu^{2+} 与温度相关(25~250 $^{\circ}\text{C}$) 的发射光谱以及 RNLSSOS: Eu^{2+} 荧光粉零热猝灭机理。由图 5a 可见, 随着温度室温(25 $^{\circ}\text{C}$) 上升到 250 $^{\circ}\text{C}$, RNLSSO:5.0% Eu^{2+} 的发射峰强度逐渐降低, 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 发光强度只有初始发光强度的 42%。由图 5b 可见, RNLSSOS:5.0% Eu^{2+} 在高温下还能保持较高的发光强度, 即使温度升到了 250 $^{\circ}\text{C}$, RNLSSOS:5.0% Eu^{2+} 仍能保持最初峰强度的 80%, 很显然硫元素的掺杂削弱了热猝灭效应, 充分说明了该荧光粉优异的热稳定性。同时最大发射峰位置(473 nm)几乎不随着温度变化而改变, 表现出优异的发光颜色稳定性。图 5c 描述了 RNLSSOS:5.0% Eu^{2+} 的发光峰强度和积分强度随温度变化图, 当温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 100 $^{\circ}\text{C}$,

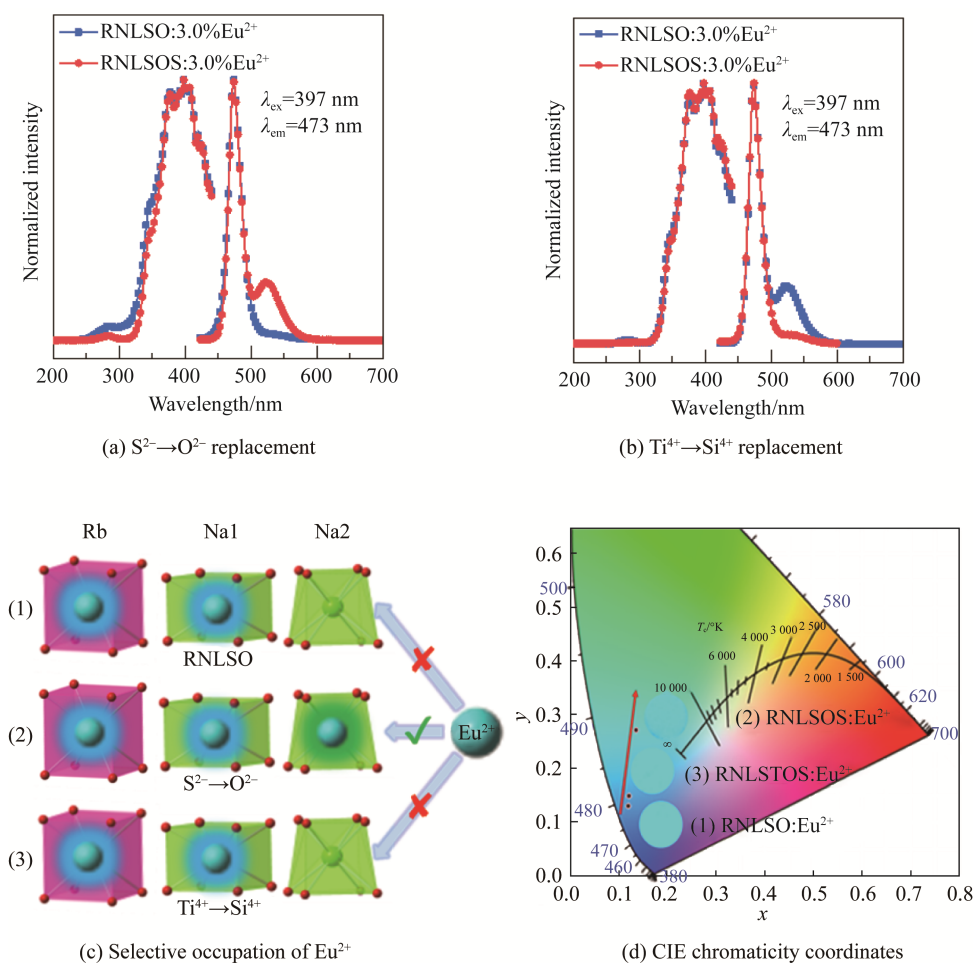


图 4 S^{2-} 和 Ti^{4+} 取代前后荧光粉的荧光光谱对比图、 Eu^{2+} 格位选择性占据机理图和 CIE 色度坐标以及 365 nm 激发下的发光图片
Fig. 4 Comparison of PLE and PL spectrum, mechanism diagram of selective occupation of Eu^{2+} , CIE chromaticity coordinates and emission photos under excitation of 365 nm UV lamp for $\text{RNLSSO:3.0\%Eu}^{2+}$, $\text{RNLSSOS:3.0\%Eu}^{2+}$ and $\text{RNLSTOS:3.0\%Eu}^{2+}$

$\text{RNLSSO:5.0\%Eu}^{2+}$ 样品的积分强度和峰强度几乎都保持零热猝灭性能; 当温度从 100 °C 升高到 175 °C 时, $\text{RNLSSO:5.0\%Eu}^{2+}$ 的发光峰强度和积分强度反常地随温度升高而开始增加, 在 175 °C 时, 样品发光峰强度和积分强度分别提高到室温下发光强度的 103% 和 122%。即使在 175~250 °C 发光强度呈现逐渐降低状态, 但是当温度为 250 °C 时, $\text{RNLSSO:5.0\%Eu}^{2+}$ 的发光积分强度也能保持在初始发光强度的 107%, 这一结果证实了 $\text{RNLSSO:5.0\%Eu}^{2+}$ 荧光粉具有良好的反热猝灭性能, 实现了高温下的发光零猝灭。相比之下, $\text{RNLSSO:5.0\%Eu}^{2+}$ 荧光粉的发射峰强度和积分强度在 25~250 °C 范围内呈现逐渐降低的趋势。

这种反热猝灭性能来源于缺陷能级的增益作用。由于 Eu^{2+} 取代 Rb^+/Na^+ 是一个价态失衡的过程, Eu^{2+} 掺杂在 RNLSSO 基质中会产生氧空位缺陷。由图 5e 可见, 当升高温度时, 氧空位缺陷在 RNLSSO:Eu^{2+}

导带下形成的缺陷能级便很容易释放电子给 Eu^{2+} 5d 激发带, 增强了缺陷能级和 Eu^{2+} 激发带之间的能量传递(绿色虚线)^[24], 理论上可以增强 Eu^{2+} 的发光强度, 提高热稳定性。但当 Eu^{2+} 掺杂含量低且实际掺杂含量低于理论值, 氧空位缺陷含量也很低, 因此, 在 RNLSSO:Eu^{2+} 荧光粉中缺陷能级的作用不明显。但当硫元素掺杂后, 部分 S^{2-} 和 Eu^{3+} 反应, 自身被氧化为高价态硫离子。由图 5d 中 $\text{RNLSSO:5.0\%Eu}^{2+}$ 荧光粉的 X 射线光电子能谱(XPS)可以看出, 除了 S^{2-} , S 的价态还存在 +4 价和 +6 价, 即 S^{2-} 的含量大幅度减少, 由此会产生大量 O 空位缺陷并俘获大量电子形成电子空穴对, 最终导致缺陷能级产生。由图 5e 可见, 当温度上升到 100 °C 时, 缺陷能级内的大量电子有足够的能量克服势垒产生能量传递, 补偿了非辐射跃迁产生的能量损失, 进而导致发射光(蓝色实线)强度增大。即使温度在 175~250 °C 发光强度有所降低, 但最终的发光积分强度(107%)

仍然高于初始值。说明在 100 °C 以前非辐射跃迁和热游离过程占主导地位,引起发光强度随温度上升而降低;而在 100~250 °C 范围内,则是缺陷能级与 RNLSSOS:Eu²⁺ 导带之间的能量传递占优,导致后续的发光强度增加。当温度从 25 °C 上升到 250 °C,

RNLSSOS:5.0%Eu²⁺ 的半峰宽也从 22.6 nm 上升到 33.2 nm,这正是造成发射峰强度和积分强度不同的重要原因,也说明 RNLSSOS:Eu²⁺ 即使在高温下仍保持着超窄带的蓝光发射,满足背光显示所需的要求,有望成为近紫外芯片激发的白光 LED 蓝色发光候选材料。

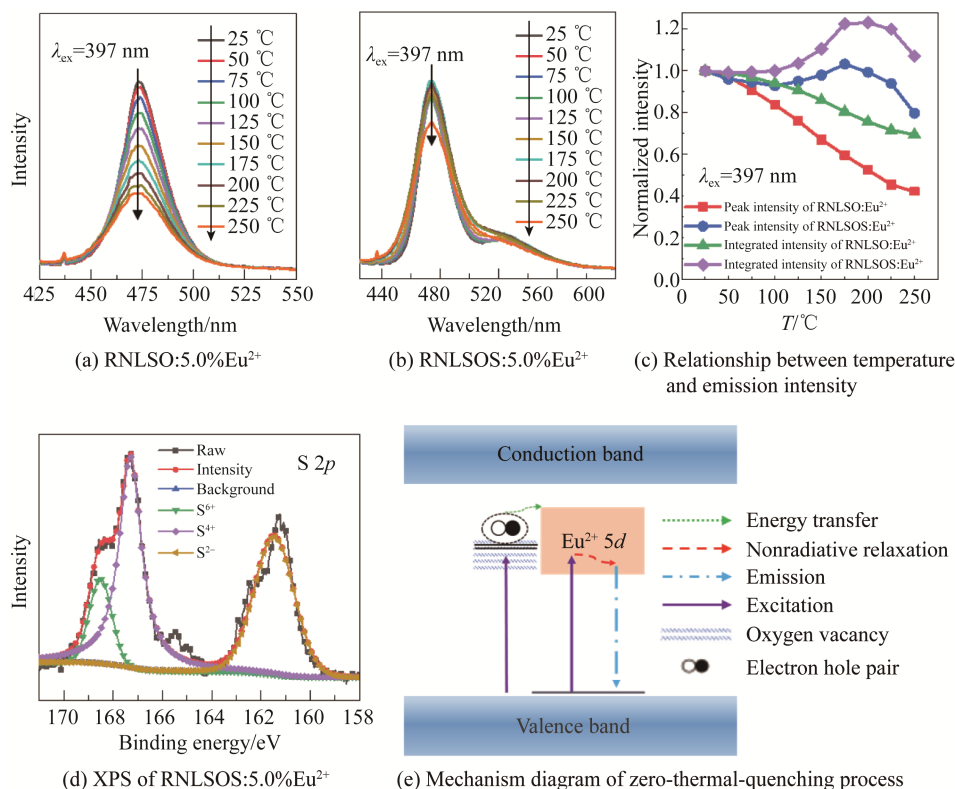


图5 硫元素掺杂前后与温度相关的发射光谱和硫元素掺杂后荧光粉中 S 2p 的 XPS 以及对应的发光零热猝灭机理图
Fig. 5 Temperature-dependent PL spectra for RNLSSO:5.0%Eu²⁺, RNLSSOS:5.0%Eu²⁺, XPS of S 2p for RNLSSOS:5.0%Eu²⁺ and schematic diagram of the zero-thermal-quenching mechanism after sulfur element doping

3 结论

使用高温固相法合成出基于 UC₄C₄ 结构的硫氧化物荧光粉 RbNa₃(Li₁₂Si₄O_{16-y}S_y):xEu²⁺ (x=0.5%~8.0%)。由于 UC₄C₄ 结构的高缩合度和高对称性,所得样品在 397 nm 激发下发出窄带(FWHM=22.6 nm, λ_{em} =473 nm)蓝光。与未掺杂硫元素样品相比,硫元素掺杂后,其中的 S²⁻诱导 Eu²⁺实现了阳离子格位的选择性占据,使样品出现了明显的肩带峰,随后通过设计 Ti⁴⁺→Si⁴⁺阳离子取代方法,消除了荧光粉肩带峰并实现色纯度从 61.1%到 83.7%的提升。Ti⁴⁺→Si⁴⁺阳离子取代为 UC₄C₄ 结构荧光粉材料的肩带峰消除提供了一种简单的取代方法。通过对比 RbNa₃(Li₁₂Si₄O₁₆):xEu²⁺ 掺杂硫元素前后的热稳定性,发现后者发光强度在 100~175 °C 存在反常的上升现象,这是因为硫元素的掺杂增加了氧空位的含

量,增强了缺陷能级和 Eu²⁺的 5d 能级之间能量传递,补偿了非辐射跃迁造成的能量损失,极大提高了荧光粉的热稳定性,在 250 °C 实现了发光零猝灭。

通过设计阴离子取代(S²⁻取代 O²⁻)成功制备出了硫元素掺杂的零热猝灭窄带蓝光 RbNa₃(Li₁₂Si₄O_{16-y}S_y):xEu²⁺ 荧光粉,并通过简单的阳离子取代(Ti⁴⁺取代 Si⁴⁺)方法提高了色纯度,使其有望成为应用于近紫外芯片激发的 LCD 背光蓝色发光候选材料,提出的设计硫元素掺杂方法的设计思路可以为新型零热猝灭荧光粉材料的实现提供指导。

参考文献:

- [1] LIAO H X, ZHAO, ZHOU Y Y, et al. Polyhedron transformation toward stable narrow-band free phosphors for wide-color-gamut liquid crystal display[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(30): 1901988.
- [2] LIN H, HU T, HUANG Q M, et al. Non-rare-earth K₂XF₇:Mn⁴⁺ (X=Ta, Nb): a highly-efficient narrow-band red phosphor enabling the

- application in wide-color-gamut LCD[J]. *Laser Photonics Rev*, 2017, 11(6): 1700148.
- [3] 庄恩泽, 沙双. 浅析液晶显示屏的工作原理[J]. *计算机与网络*, 2020, 46(17): 29.
- ZHUANG Enze, SHA Shuang. *Computer Network* (in Chinese), 2022, 46(17): 29.
- [4] XIE R J, HIROSAKI N, TAKEDA T. Wide color gamut backlight for liquid crystal displays using three-band phosphor-converted white light-emitting diodes[J]. *Appl Phys Express*, 2009, 2: 022401.
- [5] CHEN H W, LEE J H, LIN B Y, et al. Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives[J]. *Light Sci Appl*, 2018, 7: 17168.
- [6] LIAO M, WANG Q, LIN Q M, et al. Na replaces Rb towards high-performance narrow-band green phosphors for backlight display applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(17): 2100465.
- [7] LUO Z Q, HUANG Y Z, WENG J, et al. 1.06 μm Q-switched ytterbium-doped fiber laser using few-layer topological insulator Bi_2Se_3 as a saturable absorber[J]. *Opt Express*, 2013, 21(24): 29516–29522.
- [8] ITO Y, HORI T, KUSUNOKI T, et al. A phosphor sheet and a backlight system providing wider color gamut for LCDs[J]. *J Soc Inf Display*, 2014, 22(8): 419–428.
- [9] WANG L L, KONG X Y, LI P, et al. Narrow-band green emission of Eu^{2+} in a rigid tunnel structure: site occupations, barycenter energy calculations and luminescence properties[J]. *Inorg Chem Front*, 2019, 6(12): 3604–3612.
- [10] ZHAO M, LIAO H X, NING L X, et al. Next-generation narrow-band green-emitting $\text{RbLi}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for backlight display application[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(38): e1802489.
- [11] 赵鸣, 廖泓旭, 夏志国. Eu^{2+} 掺杂 UCr_4C_4 基窄带硅酸盐荧光粉的研究进展与应用[J]. *中国稀土学报*, 2020, 38(3): 258–277.
- ZHAO Ming, LIAO Hongxu, XIA Zhiguo. *Chin J Rare Earths* (in Chinese), 2022, 38(3): 258–277.
- [12] HOERDER G J, SEIBALD M, BAUMANN D, et al. $\text{Sr}[\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_2]:\text{Eu}^{2+}$ -a high performance red phosphor to brighten the future[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1824.
- [13] PUST P, VOLKERWEILER, HECHT C, et al. Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material[J]. *Nat Mater*, 2014, 13(9): 891–896.
- [14] LIAO H X, ZHAO M, MOLOKEEV M S, et al. Learning from a mineral structure toward an ultra-narrow-band blue-emitting silicate phosphor $\text{RbNa}_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(36): 11902–11905.
- [15] ZHAO M, ZHOU Y Y, MOLOKEEV M S, et al. Discovery of new narrow-band phosphors with the UCr_4C_4 related type structure by alkali cation effect[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(6): 1801631.
- [16] KIM Y H, ARUNKUMAR P, KIM B Y, et al. A zero-thermal-quenching phosphor[J]. *Nat Mater*, 2017, 16(5): 543–550.
- [17] 王金迪, 黄帅, 尚蒙蒙. Eu^{2+} 掺杂 UCr_4C_4 -型窄带发射荧光材料的研究进展及应用[J]. *发光学报*, 2020, 41(10): 1215–1232.
- WANG Jindi, HUANG Shuai, SHANG Mengmeng. *Chin J Lumin* (in Chinese), 2022, 41(10): 1215–1232.
- [18] ZHAO M, LIAO H X, MOLOKEEV M S, et al. Emerging ultra-narrow-band cyan-emitting phosphor for white LEDs with enhanced color rendition[J]. *Light Sci Appl*, 2019, 8: 38.
- [19] YANG Z Y, ZHAO Y F, ZHOU Y Y, et al. Giant red-shifted emission in $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Y}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor toward broadband near-infrared luminescence[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 32(1): 2103927.
- [20] ZHENG C B, XIONG P X, PENG M Y, et al. Discovery of a novel rare-earth free narrow-band blue-emitting phosphor $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ with strong NUV excitation for LCD LED backlights[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(39): 13668–13675.
- [21] WU Y F, NIEN Y T, WANG Y J, et al. Enhancement of photoluminescence and color purity of $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}$ phosphor by Li doping[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(4): 1360–1366.
- [22] DU P, YU J S. Photoluminescence and cathodoluminescence properties of Eu^{3+} ions activated AMoO_4 ($\text{A}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) phosphors[J]. *Mater Res Bull*, 2015, 70: 553–558.
- [23] WANG W, FU M Q, LIU S W, et al. Anti-thermal-quenching red-emitting phosphors based on lanthanide doped negative-thermal-expansion (NTE) hosts[J]. *J Lumin*, 2022, 242: 118536.
- [24] WEI Y, YANG H, GAO Z Y, et al. Anti-thermal-quenching Bi^{3+} luminescence in a cyan-emitting $\text{Ba}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7:\text{Bi}$ phosphor based on zinc vacancy[J]. *Laser Photonics Rev*, 2020, 15(1): 2000048.