

氧化物红色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 中 Eu^{2+} 的格位工程调控机制

邝宇航, 朱英泽, 夏志国

(华南理工大学, 发光材料与器件国家重点实验室, 广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室, 物理与光电学院, 广州 510641)

摘 要: 稀土离子 Eu^{2+} 在无机固体基质占据低配位数(六配位)阳离子格位可引起较大晶体场劈裂, 进而产生红光乃至近红外发射。采用上述理论模型, 设计并制备了一种可被蓝光激发的氧化物红色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$, 其发射峰值为 618 nm, 半峰宽为 81 nm。研究发现, 红光发射源由具有 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁的 Eu^{2+} 占据了 2 个低配位数多面体 Sr1O_6 和 Sr3O_6 所致。同时, $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ 中引入 Zn^{2+} 产生 $\text{Zn}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ 异价离子取代, 提高了发光热稳定性; 结合荧光衰减寿命和热释光光谱, 证明了上述异价取代策略引入了缺陷能级, 使荧光粉的热稳定性得到了改善。采用 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 红色荧光粉、商用绿色荧光粉 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 和蓝光芯片制备的白光 LED 器件, 具有较高的显色指数 $R_a = 87$ 和较低的相关色温 $\text{CCT} = 3\,500\text{ K}$, 表明这类氧化物红色荧光粉在暖白光照明领域的应用潜力。本工作为开发高性能荧光粉的性能调控提供了有益的结构设计思路。

关键词: 稀土发光材料; 红色荧光粉; 晶体场劈裂; 缺陷能级; 白光照明

中图分类号: O614.33+8 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)11-3482-10

网络出版时间: 2024-04-25



荧光粉转换型发光二极管(pc-LEDs)是一种优质的固体光源, 依赖于所用到无机发光材料的创新与筛选, 可满足人们对于高品质照明、高清显示和信息探测光源的不同需求^[1]。早期的白光 LED 照明器件主要是由蓝光芯片与黄光荧光粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 组合而成, 由于其缺乏有效红光成分, 存在显色指数偏低、色温高以及蓝光危害等问题^[2]。为了改善白光 LED 的显色性, 提升对物体真实色彩的还原能力, 可被蓝光激发的红色荧光粉成为研究热点^[3]。由于其可调的光谱和较高的发光效率, 具有 $5d-4f$ 跃迁发射的 Eu^{2+} 是使用最广泛的稀土激活剂离子, 基于其共价键效应、晶体场劈裂和 Stokes 位移的影响, 可以实现 Eu^{2+} 的多光色发射^[4]。近年来, 除了 Mn^{4+} 激活氟化物红色荧光粉, 一系列 Eu^{2+} 激活的红色荧光粉体系被相继报道, 主要包括早期的硫化物、普及的氮化物以及新兴的氧化物红色荧光粉^[5]。如图 1a 所示, 设计 Eu^{2+} 激活的红色荧光粉, 晶体场劈裂程度是一个重要因素。然而, $5d$ 能级劈裂主要与基质材料有关, 例如金属离子与阴离子的键长^[6]。

在不同基质材料中, 硫化物、氮化物与氧化物的镧系元素 $5d$ 和 $4f$ 能级劈裂程度最大, 易实现 Eu^{2+} 激活的红光发射, 但是 3 种基质各自存在一定的缺陷: 1) 硫化物荧光粉的化学稳定性能差, 在一定的湿度下还可能分解出 S, 会腐蚀蓝光芯片使得白光 LED 失效^[7]; 2) 氮化物的制备过程较为严格, 通常需要高温和压强高于大气压的环境; 其次, 由于合成氮化物荧光粉的原料对水和氧气都比较敏感, 因此要在特殊的设备里(如手套箱)将原材料进行均匀混合, 以上原因对制备的过程带来一定的困难, 并增加了成本。与硫化物和氮化物荧光粉相比, 氧化物荧光粉具有结构可调、成本低和化学性稳定等优点, 图 1a 中给出的氧化物 $5d$ 和 $4f$ 能级劈裂程度也相对较大。相比于强的 $\text{Eu}^{2+}-\text{N}^{3-}$ 和 $\text{Eu}^{2+}-\text{S}^{2-}$ 共价键, 弱的 $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 共价键将引起较小的质心位移, 能够有效避免光谱重吸收效应。因此, 研发新兴 Eu^{2+} 激活的氧化物红色荧光粉成为科研工作者的新目标。但是, Eu^{2+} 激活的氧化物荧光粉发射红光一直是一个科学难题, 但 Eu^{2+} 的 $5d$ 轨道的扩展延伸, 提

收稿日期: 2023-12-16。 修订日期: 2024-01-06。

基金项目: 国家自然科学基金(51972118)。

第一作者: 邝宇航(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 夏志国(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-12-16. Revised date: 2024-01-06.

First author: KUANG Yuhang (2001—), male, Master candidate.

E-mail: 202320130742@mail.scut.edu.cn

Correspondent author: XIA Zhiguo (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xiazg@scut.edu.cn

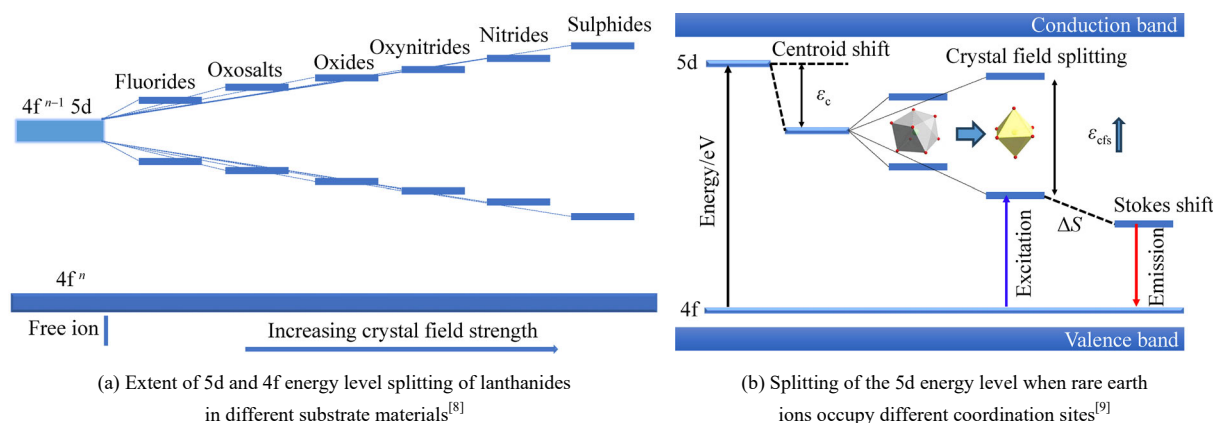


图 1 能级劈裂示意图

Fig. 1 Schematic representation of energy level splitting

供了调节 Eu^{2+} 与氧配体之间的共价性($\text{Eu}-\text{O}$ 化学键长)和晶体场强度(多面体大小、配位数等)的机会,使得在氧化物中仍然可以实现 Eu^{2+} 的红光甚至近红外发射。

针对 Eu^{2+} 激活氧化物荧光粉难以获得红光发射的技术难题,本课题组率先提出了 Eu^{2+} 占据低配位数格位环境,可引起较大晶体场劈裂而发射红光甚至近红外发射这一材料设计原则,并基于此报道了一系列 Eu^{2+} 激活氧化物红色荧光粉^[10-16]。提出的一些主要方案,包括: 1) Eu^{2+} 占据低配位数阳离子格位: 在对 $\text{K}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Rb}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$ 基质材料的研究中发现, Eu^{2+} 选择性占据 $\text{K}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$ 晶格中高度畸变的 KIO_8 多面体和低配位数的 Y_2O_6 多面体导致了橙红光发射; 而 Eu^{2+} 选择性占据 $\text{Rb}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$ 晶格中低配位数的 YO_6 和 RbIO_6 多面体实现了可被蓝光激发的红光发射^[10-11]。2) 邻近阳离子局域结构调控: 设计合成了 Eu^{2+} 激活的 SrY_2O_4 红色荧光粉,在 450 nm 激发下,发射出峰值位于 620 nm 的红光^[16]。进一步利用 Sr/Ba 替换来调控 Eu^{2+} 的局域环境,使得 Eu^{2+} 的发射主峰产生 620 nm 到 773 nm 的宽范围红移。随着 Ba^{2+} 掺杂量的增加, $[\text{Sr}/\text{BaO}_8]$ 多面体膨胀,而 $[\text{Y1}/\text{EuIO}_6]$ 和 $[\text{Y2}/\text{Eu}_2\text{O}_6]$ 周围产生压缩应力,使得 $[\text{YO}_6]$ 八面体收缩,最终导致 Eu^{2+} 的 5d 轨道产生更强的晶体场劈裂,也有助于发射光谱向 NIR 区域扩展。采取相同的阳离子取代策略,在 $\text{Sr}_2\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉中也实现了相似的大幅度光谱红移,并制备出了可被蓝光激发的近红外荧光粉^[13]。3) 化学单元共取代: 率先提出对 $[\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}]$ 和 $[\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}]$ 化学单元的共取代,成功地实现了从 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ 向 $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 演化的一系列同构的黄长石结构化合物。掺杂 Eu^{2+} 之后的荧光粉发光颜色范围从蓝绿色调至黄绿色,表明化学单元共取代这种方法具有

有效的光谱调控效果^[17-18]。4) 晶体学格位工程策略: 主要通过结构修饰控制基质中激活剂晶体位点的收缩膨胀和通过增加基质中激活剂的掺杂水平将占据位点从一个晶体位置转移到另一个晶体位置来实现。本课题组研究 $\text{KSrScSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉体系时发现 Eu^{2+} 随着掺杂浓度的不同,会选择性占据 SrO_9 和 ScO_6 格位,实现发射光谱从蓝光到青光的连续红移,从而实现光谱调控^[19]。

基于上述研究背景和材料设计思路,在本工作中设计并合成了一种具备多种低配位阳离子格位的新型 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ 荧光粉基质,通过掺杂 Eu^{2+} ,成功实现了在 450 nm 蓝光激发下的宽带红光发射,其发射峰位于 618 nm。研究分析进一步表明,该发光现象是由于 Eu^{2+} 占据了 2 种低配位的 SrO_6 八面体格位。另外,还采取了异价取代引入缺陷能级的策略,通过在 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ 中引入 Zn^{2+} 发生 $\text{Zn}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ 异价离子取代,从而显著提升了材料的发光热稳定性。最后,利用红色发射的 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 材料成功制备了白光 LED 器件,其显色指数达到了 87,色温为 3 500 K,表明该器件在暖白光 LED 照明领域具有广泛的应用前景。通过精心调控材料的结构和成分,不仅实现了发光性能的优化,而且为全光谱白光 LED 照明技术的发展提供了一种有效的材料设计思路。

1 实验

1.1 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的制备

采用高温固相法制备 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ (掺杂浓度单位为摩尔分数,下同)荧光粉。根据二者化学式中不同原料的比例含量,精确称取高纯度的 SrCO_3 (A.R.: 分析纯 99.5%,下同)、 Ga_2O_3 (A.R.)、 H_3BO_3 (A.R.) 和 Eu_2O_3 (99.99%)

等原料, 并将它们置于玛瑙研钵中研磨半小时, 以确保混合均匀。随后, 将混合物转移至氧化铝坩埚中, 置于低温箱式炉中, 在空气氛围 900 °C 下预烧 6 h, 然后自然冷却至常温。取出后, 再次研磨至粉末状, 并重新装入坩埚。接下来, 将坩埚放置于高温管式炉中, 在反复多次抽取真空后, 持续通入还原性气体, 本实验中选择的是氮氢混合气体(N_2/H_2 体积比=80%:20%)。煅烧温度设定为 1200 °C, 高温煅烧 10 h 后自然冷却至室温, 然后取出样品, 充分研磨后得到所需的 $Sr_3Ga_4O_9:Eu^{2+}$ 和 $Sr_3Ga_4O_9:Eu^{2+}, 0.05Zn^{2+}$ 荧光粉样品。

1.2 白光 LED 器件的封装

采用传统的 pc-LEDs 方案制作了白光照明器件, 即采用蓝光 LED 芯片叠加绿光和红光荧光粉以获得白光。在这一方案中, 绿光部分由 $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ($LuAG:Ce^{3+}$) 商用绿色荧光粉提供, 红光则由实验制备的 $Sr_3Ga_4O_9:Eu^{2+}, 0.05Zn^{2+}$ 荧光粉贡献。具体操作步骤为: 称取适量比例的荧光粉, 将其混合于紫外固化胶中, 涂抹在 450 nm 商用蓝光芯片表面, 然后使用紫外灯将其表面胶体固化, 最终得到高品质的白光 LED 光源器件。

1.3 表征测试

在室温(T_R)条件下, 采用 Aeris PXRD 衍射仪(PANalytical Corporation, Netherlands)对样品进行了 XRD 分析, 工作电压为 40 kV, 电流为 15 mA, 采用 Cu 靶 K_α 射线(1.540 6 Å)作为辐射源, 并使用 TOPAS 4.2 对 XRD 数据进行精修以分析样品的物相结构。利用扫描电子显微镜(SEM)(NOVA NANO-SEM 430)对样品的形貌和粒度进行了表征, 并利用与 SEM 相连的能量色散 X 射线光谱(EDS)获得了元素谱。光致发光(PL)和光致发光激发(PLE)光谱、发光衰减曲线以及随温度变化的发射光谱由配备氙(Xe)灯作为辐射源的 FLS1000 荧光分光光度计上测试得到。热释光数据由 FJ427A1 型微机热释光剂量计收集。光致发光量子效率(PLQYs)值利用爱丁堡 FLS1000 荧光分光光度计上的积分球测量。使用积分球(ATA-1000, Everfine)配备的光电辐射测试系统测试了 LED 器件的恒温变电流光谱、相关色温、流明效率、显色指数以及色坐标等基本参数来分析器件的性能。

2 结果与讨论

2.1 结构与物相分析

$Sr_3Ga_4O_9$ 晶胞结构属于三斜晶系的 $P-1$ 空间群,

这是一种具有多个低配位阳离子位点的三维结构, 如图 2a 所示, 晶胞中存在 3 种不同配位环境的 Sr^{2+} 位点, 从左到右依次以六配位、五配位、六配位多面体结构与 O 原子结合。这样低配位的阳离子位点同时也为 Eu^{2+} 占据而发射红光提供了机会。为了分析 Eu^{2+} 的引入是否会对基质物相纯度造成影响, 首先对掺杂不同浓度 Eu^{2+} 的 $Sr_3Ga_4O_9:xEu^{2+}$ ($x=0.01, 0.02, 0.04, 0.06$) 样品进行了 X 射线粉末衍射(XRD)表征测试, 如图 2b 所示。所有样品衍射峰均与 $Sr_3Ga_4O_9$ 标准衍射峰(ICSD-51546)相一致, 说明制备的样品荧光粉为纯相。为了进一步确定晶体结构, 使用 $Sr_3Ga_4O_9$ 的晶体学数据作为起始模型, 对其 XRD 衍射谱进行了 Rietveld 精修。图 2c 展示的是典型 $x=0.04$ 的样品的精修结果, 从图 2c 可见, $Sr_3Ga_4O_9:0.04Eu^{2+}$ 的精修因子为 $R_{wp}=5.89\%$ 和 $R_p=4.29\%$, 精修结果显示出良好的收敛性。精修得到的参数和样品的晶体学参数列在表 1 中。为了解决 Eu^{2+} 激活氧化物红色荧光粉的热稳定性较差的问题, 尝试采用异价取代策略, 将 Zn^{2+} 引入发生 Zn^{2+}/Ga^{3+} 异价离子取代, 以期提升荧光粉的热稳定性。如图 2d 所示, 共掺杂一定 Zn^{2+} 浓度的 $Sr_3Ga_4O_9:0.04Eu^{2+}, 0.05Zn^{2+}$ 的 XRD 衍射谱与 $Sr_3Ga_4O_9$ 的标准衍射峰谱吻合, 表明 Zn^{2+} 的共掺杂并没有改变基体材料的结构。值得注意的是, 在后续的结构精修中发现, Zn^{2+} 导致晶胞膨胀。根据离子之间的配位数和半径匹配原则, 不难发现, Zn^{2+} (离子半径(IR)=0.6 Å, 配位数(CN)=4)取代了 Ga^{3+} (IR=0.47 Å, CN=4)的位点, 而不是 Sr^{2+} (IR=1.21 Å, CN=6; IR=1.18 Å, CN=5)位点。与此同时, 目前 Eu^{2+} 占据 5 个氧原子配位环境的情况尚未有文献报道, 并且 Eu^{2+} 占据低配位数位点会导致较大的晶体场劈裂和 Stokes 位移, 由此推测 Eu^{2+} 最终应该占据的是 2 个 6 配位 Sr^{2+} 格位。利用扫描电子显微镜和元素分析相结合的方法测定了样品的形貌和化学成分。从 $Sr_3Ga_4O_9:0.04Eu^{2+}$ 样品的 SEM 照片和能量色散 X 射线光谱中可以看出, 样品晶粒表面光滑, 颗粒大小为 5 μm 左右, 结晶度良好。此外, 元素 Mapping 照片表明 Sr, Ga, O, Eu 各元素均匀分布在 $Sr_3Ga_4O_9:0.04Eu^{2+}$ 荧光粉颗粒中, 也证实了掺杂 Eu 元素成功进入 $Sr_3Ga_4O_9$ 基质晶格中。

2.2 Eu^{2+} 格位工程调控机制与发光性能研究

为了展示该红色荧光粉在白光 LED 照明器件中的应用潜力, 系统地研究了荧光粉的发光性能。图 3a 给出了 $Sr_3Ga_4O_9:xEu^{2+}$ ($x=0.01, 0.02, 0.04, 0.06$)

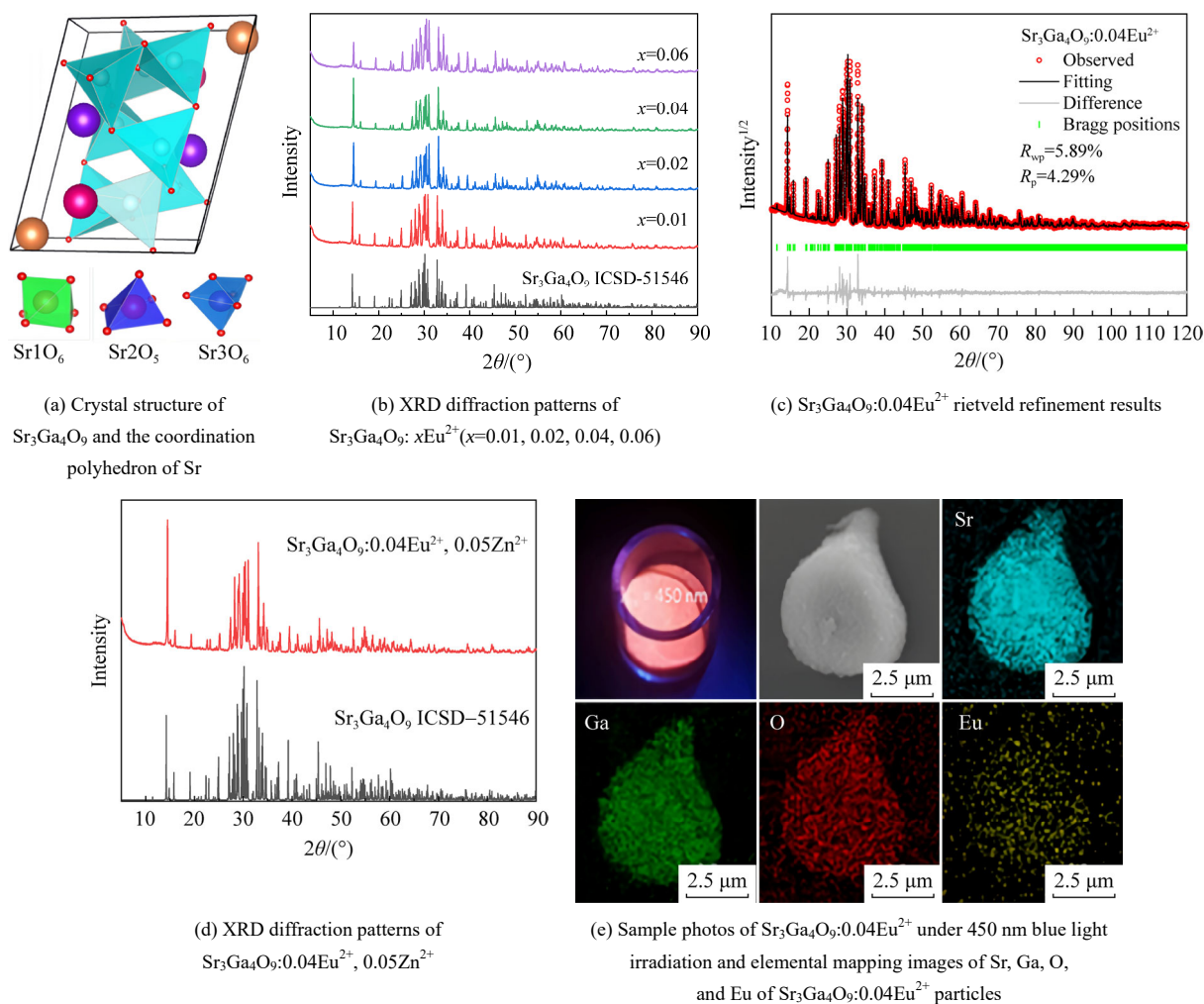


图 2 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ 荧光粉的晶体结构及物相分析
Fig. 2 Crystal structure and physical phase analysis of $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ phosphors

表 1 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 样品精修结果的主要数据参数

Table 1 Main parameters of processing and refinement of the $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ samples

Compound	$\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$	$\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$
Symmetry	Triclinic	Triclinic
tetragonal		
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	6.735 74	6.739 19
<i>b</i> /Å	8.045 53	8.043 98
<i>c</i> /Å	9.717 60	9.720 14
<i>V</i> /Å ³	483.97	484.22
<i>Z</i>	2	2
2 θ -interval	10–120	10–120
<i>R</i> _{wp} /%	5.89	13.40
<i>R</i> _p /%	4.29	8.91
<i>R</i> _{exp} /%	2.52	2.46

的室温激发光谱和发射光谱。该系列荧光粉的激发区范围为 400~600 nm, 大致以 450 nm 为中心, 说明荧光粉可以被高效率商用蓝光 LED 芯片有效地激发。在 450 nm 的激发下, $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{xEu}^{2+}$ 荧光粉在 550~800 nm 范围内获得了 1 个 Eu^{2+} 特征的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 发射带, 在 618 nm 处达到峰值, 半峰宽为 81 nm; 随着 Eu^{2+} 浓度的增大, 发光强度呈现先增强后减弱的趋势, 在 $x=0.04$ 时, 发射强度达到最大值, 故后续的一系列测试均用 $x=0.04$ 的样品进行测试。值得注意的是, 618 nm 处出现的不对称 PL 带, 表明 Eu^{2+} 应该具有 2 种不同的配位环境。为了验证上述 Eu^{2+} 占位的猜想, 进行了低温光谱和荧光寿命测试, 其中低温测试可以很好的避免室温下的发光猝灭和发光热展宽, 而荧光寿命测试可以判断发光中心的个数。首先采用 450 nm 的蓝光作为激发波长, 测试了样品在 78~300 K 范围内的发射光谱, 如图 3b 所示。在低温状态下, 样品的发光峰位

没有出现明显的移动, 且未出现新的峰。在对 78 K 下的低温发射光谱进行 Gauss 分峰处理后, 发现宽发射光谱可以通过反褶积分解为 2 个 Gauss 峰, 其峰值分别位于 $16\,207\text{ cm}^{-1}$ (617 nm) 和 $15\,579\text{ cm}^{-1}$ (642 nm), 如图 3c 所示, 2 个 Gauss 峰的面积几乎相等, 说明 Eu^{2+} 确实分别占据 2 种不同的发光中心 (即 2 个 SrO_6 八面体) 而发射红光。

在 450 nm 脉冲激光激发下, 测试了 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ 样品在低温 (78 K) 和室温 (300 K) 下的荧光寿命衰减曲线, 对低温下的寿命衰减曲线进行双指数函数拟合^[13]:

$$I = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

其中: I 为发光强度; t 为时间; τ_1 、 τ_2 为寿命; A_1 、 A_2 为相应的拟合指数。在低温 78 K 测量的衰减曲线可以被双指数函数很好地拟合, 样品的荧光寿命由平均衰减寿命 τ_{av} 表示, 由如下公式计算得到:

$$\tau_{\text{av}} = \frac{(A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2)}{(A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)} \quad (2)$$

计算得到在 78 K 的平均衰减寿命 $\tau_{\text{av}}=0.91\text{ }\mu\text{s}$, 符合 Eu^{2+} 发光的荧光寿命规律^[12]。而 300 K 测量的衰减曲线能够被三指数函数很好地拟合。经计算, 室温下的平均寿命衰减寿命 $\tau_{\text{av}}=5.58\text{ }\mu\text{s}$, 室温下的寿命衰减高于低温下测试的寿命衰减, 这是因为在室温下晶格的热振动加强, 无辐射跃迁的几率增加。低温下寿命的双指数函数拟合结果, 再次证明 Eu^{2+} 占据了 2 种不同格位。详细的衰减拟合结果列于表 2 中。

影响白光 LED 器件发光性能的另一个关键因素是荧光粉的热稳定性。一般情况下, pc-LED 的工作温度可达 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 或更高, 所以如何提升荧光粉的热稳定性显示尤为重要。图 4a 为 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ 在 450 nm 激发 $25\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 的随温度变化的发射光谱。由图 4a 可见, 随着温度的升高, 由于非辐射

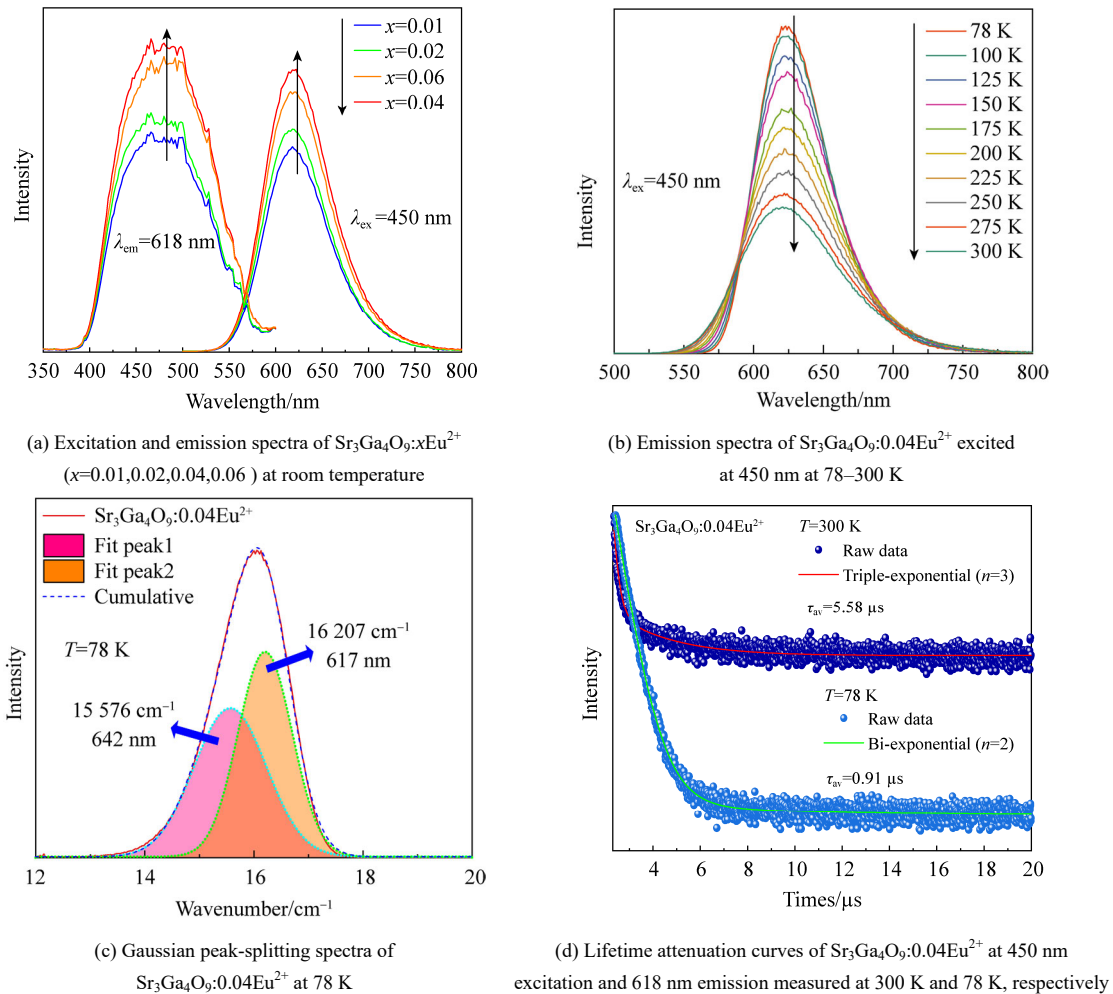


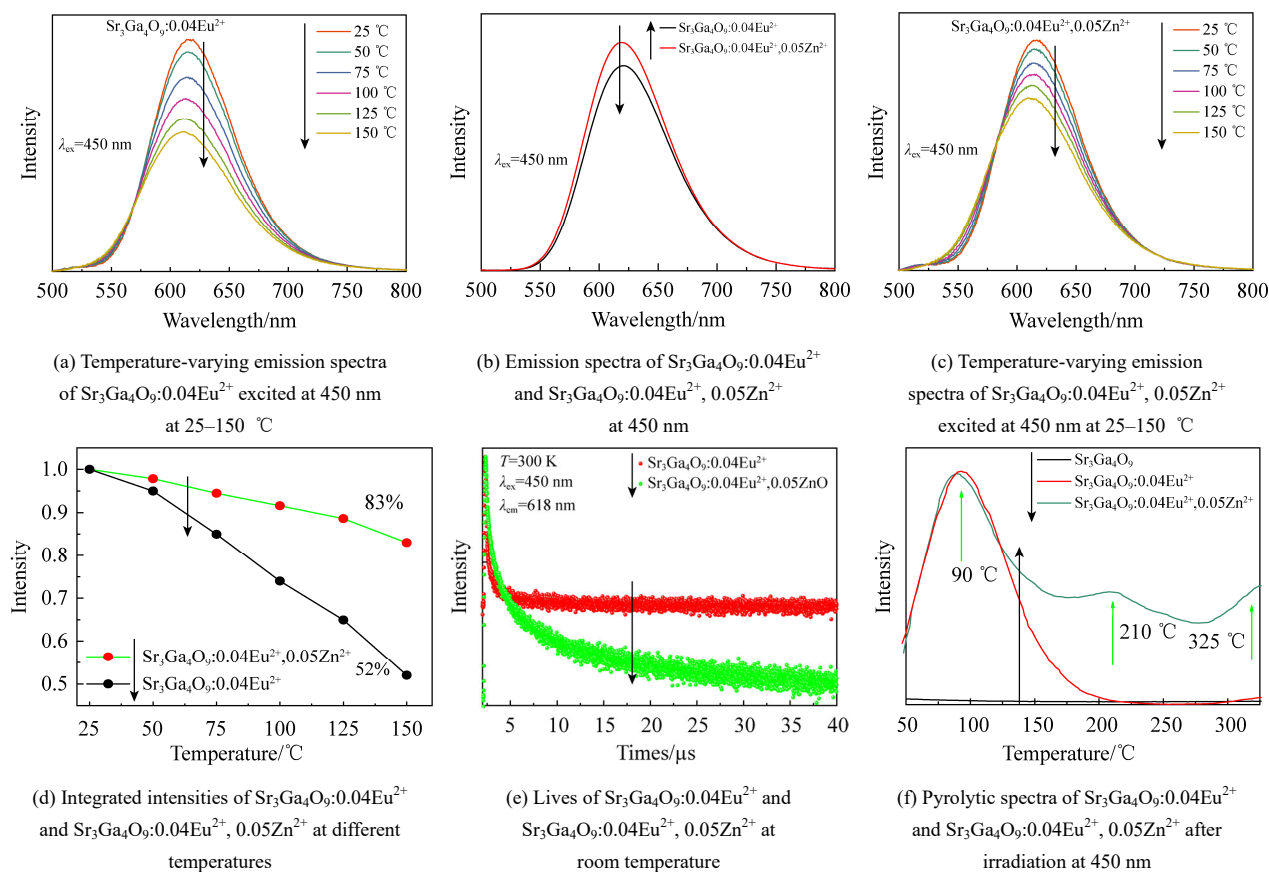
图 3 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.01, 0.02, 0.04, 0.06$) 的激发和发射光谱及室温和低温下的寿命衰减曲线

Fig. 3 Excitation and emission spectra of $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.01, 0.02, 0.04, 0.06$) and lifetime decay curves at room and low temperatures

表 2 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ 样品在 78 K 和 T_R 下的光致发光衰减曲线拟合参数Table 2 Fitting parameters of photoluminescence attenuation curves of $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ samples at 78 K and T_R

Temperature	A_1	τ_1	A_2	τ_2	A_3	τ_3	τ_{av}	χ^2
78 K	3 365.49	759.22	78.41	2 759.75			915.400	0.98
T_R	50 029.85	243.73	4 607.55	2 142.61	451.280	17 875.060	5 585.848	1.50

T_R is room temperature. A_1, A_2 and A_3 is fit index. τ_1, τ_2 and τ_3 is decay life. τ_{av} is average decay life. χ^2 is goodness of fit.

图 4 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 的热稳定性变化图及热释光谱图Fig. 4 Thermal stability variation and pyrolytic spectra $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$

跃迁的几率增大, 荧光粉立刻出现了热猝灭的现象, 在 150 °C 时, $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ 的发射积分强度仅为室温下的 52%, 但是峰形峰位并没有随着温度的升高而发生变化, 说明荧光粉基质具有一定的结构刚性。为了提升其热稳定性, 选择引入 Zn^{2+} 来部分取代 Ga^{3+} , 在 450 nm 的激发下, $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 荧光粉的发光强度得到了一定的提升(见图 4b)。其原因可能是由于 Zn^{2+} 取代了 Ga^{3+} 原子的位置, 造成结构弛豫, 也有可能是因为粒径增大, 从而使得发光强度提高, 并且外量子效率也从 14.02% 提升至 18.73%。为了探究 Zn^{2+} 掺杂对荧光粉热稳定性的影响, 测试了其在 450 nm 蓝光激发下 25~150 °C 随温度变化的发射光谱, 发现共掺 Zn^{2+} 后, 热稳定性提高明显, 在 150 °C 的发射积分强度

提高到常温下的 83% (见图 4c~图 4d)。

热稳定性调控的机理, 一般有 2 种具有说服力的观点, 包括晶体缺陷和相变来补充升温过程中的热损失^[20]。但是该体系荧光粉并不存在相变的过程, 因此, 荧光粉的热稳定性提升是由晶体中缺陷存在弥补热损失而导致的。为了探究掺杂 Zn^{2+} 前后, 基质内缺陷深度和数量的变化情况, 故测试了 2 种荧光粉样品在 450 nm 脉冲激光 LED 的激发下, 室温的荧光衰减曲线(见图 4e), 其常温下测试的衰减曲线能够很好地被三指数函数拟合, 详细的寿命衰减拟合结果列于表 3, 共掺 Zn^{2+} 后, 其平均衰减寿命 $\tau_{av}=24.42 \mu\text{s}$, 明显高于不掺杂 Zn^{2+} 的样品, 这说明 Zn^{2+} 的共掺杂引入了新的缺陷能级, 使得无辐射跃迁几率增大。为了进一步研究 Zn^{2+} 的加入对热稳

定性能的影响, 在 450 nm 蓝光照射下, 分别测试了 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 的热释光谱(TL), 进行归一化后发现(见图 4f), $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 在 90 °C 处均有热释峰的出现; 掺入 Zn^{2+} 后, 可以明显看到在 210 °C 和 325 °C 处有明显的新热释峰的凸起。因此可以得出结论: Zn^{2+} 的加入确实能够增加陷阱的浓度, 并有助于形成更深的缺陷能级。另外, $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 的陷阱深度可由以下方程估计^[21]:

$$E_T = T / 500 \quad (3)$$

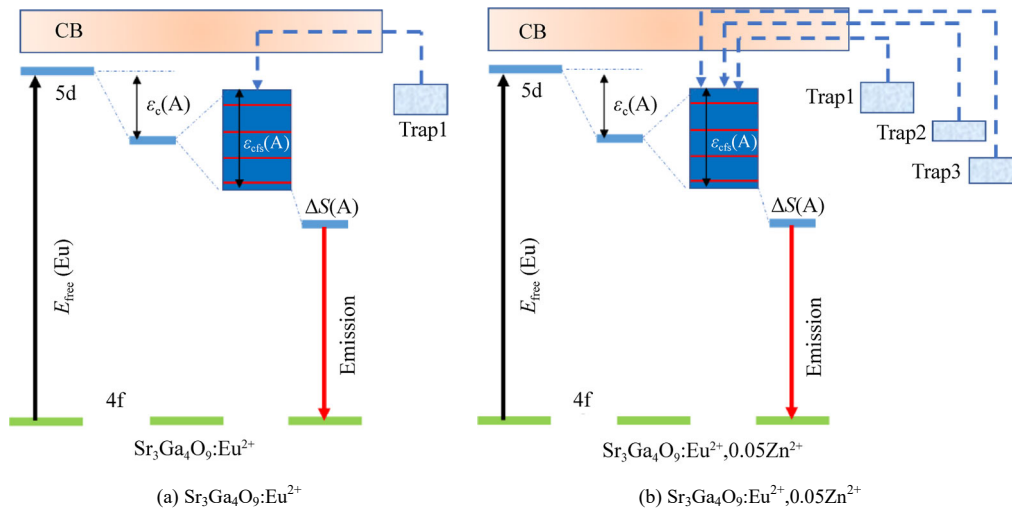
其中: E_T 为估计深度, eV; T 为峰值温度, K。最终计算出 3 个陷阱能级的深度 E_T 约为 0.72, 0.97 eV 和 1.2 eV。热损失弥补的过程通常是通过电子热电离之后与 Eu^{2+} -5d 激发态重组实现的, 类似于长余辉机制^[22–24]。为了进一步理解陷阱热弥补行为, 如图 5 所示, 绘制了缺陷释放电子弥补热损失的机理

示意图。首先, Eu^{2+} 基态上的电子被紫外光或蓝光激发后, 从 $4f^7$ 基态被激发到 $4f^65d^1$ 激发态上。然后, 电子通过振动弛豫跃迁回到 $4f^7$ 基态并发射出光子, 完成一个辐射跃迁过程^[25]。而 5d 能级的激发态电子有时也会通过热电离效应克服一定的活化能传递到基质导带(CB)上来, 导致辐射跃迁中的电子数量减少。之后由于声子辅助弛豫, CB 中的一些电子会弛豫到陷阱中, 从而被陷阱所捕获。在合适的温度下, 被捕获的电子会吸收热能进一步从陷阱当中释放到 CB 上, 最后电子与 $4f^65d^1$ 激发态重组通过辐射跃迁回到 $4f^7$ 基态上并发射出光子。对于 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ 而言, 由于其陷阱深度较浅, 在 T_R 时, 电子就会从浅陷阱 1 中立即逸出, 因此 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$ 样品随着温度的升高表现出较差的热稳定性。作为比较, $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 中具有更深的陷阱 2 和陷阱 3, 因此即使在高温环境下仍然保持较好的热稳定性。

表 3 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 样品在 300 K 的光致发光衰减曲线拟合参数

Table 3 Fitting parameters of photoluminescence attenuation curves of $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ sample at 300 K

A_1	τ_1	A_2	τ_2	A_3	τ_3	τ_{av}	χ^2
7 499.1	652.38	2 358.35	5 302.41	565.120	40 098.710	24 418.676	1.2



$\epsilon_c(A)$ is centroid shift of 5d-levels of Eu^{2+} . $\epsilon_{cf}(A)$ is CFS effect. E_{free} is photoionization barrier. $\Delta S(A)$ is Stokes shift. CB is conduction band.

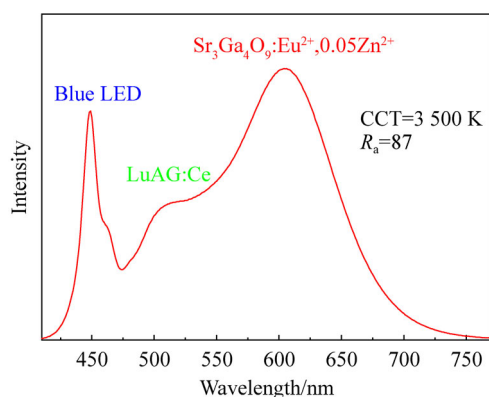
图 5 Eu^{2+} 的能级示意图

Fig. 5 Schematic energy level diagram for Eu^{2+}

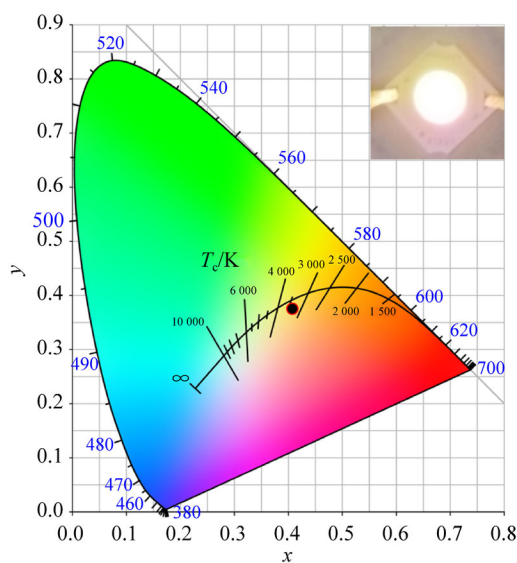
2.3 pc-LEDs 器件性能评价

为了验证 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 红色荧光粉在暖白光照明中的适用性, 将 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 和商用绿色 $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉与有机硅胶混合, 然后将混合物涂在商用 InGaN 450 nm 蓝光芯片上制作了白光 LED 器件。图 6a 为白光 LED 器件在

20 V 驱动电压和 20 mA 驱动电流下发射光谱, 可以看到器件的发射光谱覆盖了整个可见光区域, 器件的显色指数 $R_a=87$, 色温 $\text{CCT}=3\,500\text{ K}$, CIE 色坐标为(0.410, 0.380) (见图 6b), 表明所制备的 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 荧光粉能够应用于暖白色照明。



(a) Emission spectrum of the W-LED device fabricated by coating $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ red phosphor and commercial $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ green phosphor on 450 nm blue chip



(b) CIE chromaticity coordinate of the WLED, the inset shows the photograph of the WLED when its operation

图 6 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 红粉和商业 $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ 绿色荧光粉共同封装制作的白光器件发射光谱及色坐标图

Fig. 6 Emission spectrum and CIE chromaticity coordinate of white light devices fabricated by co-encapsulation of $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ red powder and commercial $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ green phosphor

3 结论

设计制备了可被蓝光激发的新型 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉, 研究了其晶体结构和光谱特性。研究发现, $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 红光发射来自于具有 5d-4f 跃迁 Eu^{2+} 占据了 2 个低配位数多面体 Sr1O_6 和 Sr3O_6 。进一步在 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ 中引入 Zn^{2+} 发生 $\text{Zn}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ 异价离子取代, 通过荧光衰减寿命和热释光证明了这种异价替代引入了缺陷能级, 从而提高了荧光粉的热稳定性。使用商用蓝光 LED 芯片、 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ 红色荧光粉和商业绿色荧光粉 $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ 制备的白光 LED 器件具有较高的显色指数 $R_a=87$ 和

较低的相关色温 $\text{CCT}=3\,500\text{ K}$, 这表明它适用于暖白光照明。通过在低配位多面体中掺杂 Eu^{2+} , 实现了红光发射荧光粉的设计与合成, 并通过引入缺陷水平提高了热稳定性, 为寻找适合全光谱照明的红色荧光粉提供了一条新途径。

参考文献:

- [1] ZHAO M, ZHANG Q Y, XIA Z G. Structural engineering of Eu^{2+} -doped silicates phosphors for LED applications[J]. *Acc Mater Res*, 2020, 1(2): 137–145.
- [2] HARIYANI S, SÓJKA M, SETLUR A, et al. A guide to comprehensive phosphor discovery for solid-state lighting[J]. *Nat Rev Mater*, 2023, 8: 759–775.
- [3] LI J H, YAN J, WEN D W, et al. Advanced red phosphors for white light-emitting diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(37): 8611–8623.
- [4] XIA Z G, LIU Q L. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs[J]. *Prog Mater Sci*, 2016, 84: 59–117.
- [5] 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.
- [6] HU T, GAO Y, MOLOKEEV M S, et al. Eu^{2+} stabilized at octahedrally coordinated Ln^{3+} site enabling red emission in $\text{Sr}_3\text{LnAl}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ or Lu) phosphors[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(9): 2100077.
- [7] HU Y S, ZHUANG W D, YE H Q, et al. Preparation and luminescent properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ red-emitting phosphor for white LED[J]. *J Lumin*, 2005, 111(3): 139–145.
- [8] QIN X, LIU X W, HUANG W, et al. Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: Theoretical and experimental aspects[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(5): 4488–4527.
- [9] DORENBOS P. A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2012, 2(2): R3001–R3011.
- [10] QIAO J W, AMACHRAA M, MOLOKEEV M, et al. Engineering of $\text{K}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$ to tune photoluminescence with selected activators and site occupancy[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(18): 7770–7778.
- [11] QIAO J W, NING L X, MOLOKEEV M S, et al. Site-selective occupancy of Eu^{2+} toward blue-light-excited red emission in a $\text{Rb}_3\text{YSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ phosphor[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(33): 11521–11526.
- [12] QIAO J W, ZHOU G J, ZHOU Y Y, et al. Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 5267.
- [13] YANG Z Y, ZHOU Y Y, QIAO J W, et al. Rapid synthesis of red-emitting $\text{Sr}_2\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphors and the tunable photoluminescence via Sr/Ba substitution[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(16): 2100131.
- [14] HU T, NING L X, GAO Y, et al. Glass crystallization making red phosphor for high-power warm white lighting[J]. *Light Sci Appl*, 2021, 10(1): 56.
- [15] CHEN W B, WANG Y Z, XU J, et al. Red-emitting cordierite ceramic enabling general healthy warm white laser lighting[J]. *Laser Photonics Rev*, 2023: 2300963.
- [16] YANG Z Y, ZHAO Y F, ZHOU Y Y, et al. Giant red-shifted emission

- in (Sr, Ba)Y₂O₄: Eu²⁺ phosphor toward broadband near-infrared luminescence[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(1): 2103927.
- [17] XIA Z G, LIU G K, WEN J G, et al. Tuning of photoluminescence by cation nanosegregation in the (CaMg)_x(NaSc)_{1-x}Si₂O₆ solid solution[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(4): 1158–1161.
- [18] XIA Z G, MA C G, MOLOKEEV M S, et al. Chemical unit cosubstitution and tuning of photoluminescence in the Ca₂(Al_{1-x}Mg_x)(Al_{1-x}Si_{1+x}) O₇: Eu²⁺ phosphor[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(39): 12494–12497.
- [19] LAI S Q, ZHAO M, ZHAO Y F, et al. Eu²⁺ doping concentration-induced site-selective occupation and photoluminescence tuning in KSrScSi₂O₇: Eu²⁺ phosphor[J]. *ACS Mater Au*, 2022, 2(3): 374–380.
- [20] KIM Y H, ARUNKUMAR P, KIM B Y, et al. A zero-thermal-quenching phosphor[J]. *Nat Mater*, 2017, 16(5): 543–550.
- [21] XIONG P X, PENG M Y, QIN K X, et al. Visible to near-infrared persistent luminescence and mechanoluminescence from Pr³⁺-doped LiGa₅O₈ for energy storage and bioimaging[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(24): 1901107.
- [22] PU C D, QIN H Y, GAO Y, et al. Synthetic control of exciton behavior in colloidal quantum dots[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(9): 3302–3311.
- [23] LIU Z C, ZHAO L, CHEN W B, et al. Effects of the deep traps on the thermal-stability property of CaAl₂O₄: Eu²⁺ phosphor[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(8): 3480–3488.
- [24] IWAKI M, KUMAGAI S, KONISHI S, et al. Blue-yellow multicolor phosphor, Eu²⁺-activated Li₃NaSiO₄: Excellent thermal stability and quenching mechanism[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 776: 1016–1024.
- [25] FANG S Q, LANG T C, HAN T, et al. Zero-thermal-quenching of Mn⁴⁺ far-red-emitting in LaAlO₃ perovskite phosphor via energy compensation of electrons' traps[J]. *Chem Eng J*, 2020, 389: 124297.

Site Occupation Engineering Regulation of Eu²⁺ in Oxide-Based Red Phosphor Sr₃Ga₄O₉:Eu²⁺

KUANG Yuhang, ZHU Yingze, XIA Zhiguo

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Extended Abstract

Introduction White light emitting diode (LED) is widely used as a high-quality lighting source, and its performance depends critically on the selected light-emitting materials. Early white LEDs were mainly composed of a combination of blue light chips and yellow light emitting phosphors, but suffered from low color rendering index, high color temperature, and blue light hazards. To solve these problems, researchers have turned to improving the color rendering performance of white LEDs by using red phosphors that can be excited by blue light.

Professor Zhiguo Xia's group at the State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, has proposed a new material design principle for Eu²⁺-activated oxide phosphors that are difficult to obtain red light emission: Eu²⁺ occupying a low coordination number of polyhedra can cause a large crystal field cleavage, which can in turn realize red light or even near-infrared emission. A novel Sr₃Ga₄O₉ phosphor matrix with multiple low-coordination cation lattice sites was designed and synthesized, and broadband red light emission under 450 nm blue light excitation was successfully achieved by doping Eu²⁺, with the emission peak located at 618 nm.

Methods Sr₃Ga₄O₉:Eu²⁺ and Sr₃Ga₄O₉:Eu²⁺, 0.05Zn²⁺ phosphors were prepared by high-temperature solid-phase method. According to the proportional content of the different raw materials in the chemical formula, SrCO₃ (A.R.: 99.5% analytically pure), Ga₂O₃ (A.R.), H₃BO₃ (A.R.) and Eu₂O₃ (99.99%) were weighed and ground in an agate mortar for half an hour. The mixture was transferred to an alumina crucible and fired at 900 °C in an air atmosphere for 6 h, then cooled naturally to room temperature. The mixture was ground again to powder form and refilled into the crucible, which was placed in a tube furnace with a continuous flow of reducing gas ([V(N₂):V(H₂)] = 80%:20%). The samples were burned at 1 200 °C for 10 h, cooled to room temperature naturally, and then ground carefully to obtain the desired phosphor samples.

A white light illumination device was fabricated using a blue LED chip stacked with green and red phosphors. The green light was partly provided by Lu₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (LuAG:Ce³⁺) commercial green phosphor, while the red light was contributed by the experimentally prepared Sr₃Ga₄O₉:Eu²⁺, 0.05Zn²⁺ phosphor.

Results and discussion The Sr₃Ga₄O₉ cell structure belongs to the P-1 space group of the triclinic crystal system. The results of XRD characterization tests indicate that the prepared samples are in pure phase. A heterovalent substitution strategy was used to introduce Zn²⁺ into Sr₃Ga₄O₉, and the XRD results showed that this co-doping did not change the structure of the matrix material. Further analysis revealed that Zn²⁺ ions replaced Ga³⁺ sites, while Eu²⁺ may occupy two 6-coordinated Sr²⁺ lattice sites.

Under the excitation of 450 nm, the Sr₃Ga₄O₉:xEu²⁺ phosphor emits red light at 618 nm, and the emission intensity reaches the maximum at x = 0.04. The low-temperature emission spectra at 78 K can be decomposed into two Gaussian peaks, which indicates that the Eu²⁺ occupy two different luminescent centers and emit the red light, respectively. The fluorescence lifetime decay curves of the Sr₃Ga₄O₉:0.04Eu²⁺ sample at low temperature (78 K) can be well fitted by the double-exponential function, which again demonstrates that the Eu²⁺ ions occupy two different lattice sites.

After Zn doping, the luminescence intensity of $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ phosphor was enhanced and the thermal stability was also improved significantly. The enhancement of thermal stability is from the presence of defects in the crystal, which compensates for the heat loss. The average decay lifetime of the co-doped Zn^{2+} is significantly higher than that of the sample without Zn^{2+} , and a clear bulge of new pyroelectric peaks at 210 °C and 325 °C is clearly seen. Thus the addition of Zn^{2+} can increase the concentration of traps and contribute to the formation of deeper defect energy levels.

For $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:0.04\text{Eu}^{2+}$, the thermal stability is poor due to its shallow trap depth, which causes the electrons to escape from the shallow traps immediately at room temperature. Whereas, $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ has deeper trap 2 and trap 3 in it, and thus maintains a good thermal stability even at high ambient temperatures.

The white LED device was fabricated to cover the entire visible region of the emission spectrum with a color rendering index of $R_a = 87$, a color temperature of $\text{CCT} = 3\,500\text{ K}$, and CIE color coordinates of (0.410, 0.380).

Conclusions Novel $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ red phosphors that can be excited by blue light were designed and prepared, and their crystal structures and spectral properties were investigated. It is found that the $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ red light emission comes from two low-coordination polyhedra Sr1O_6 and Sr3O_6 occupied by Eu^{2+} with 5d-4f leaps. $\text{Zn}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ heterovalent substitution occurs by the introduction of Zn^{2+} into $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$, which is proved to introduce a defective energy level through the fluorescence decay lifetime and thermoluminescence to improve the thermal stability of the phosphor. A white LED device prepared using a commercial blue LED chip, $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Zn}^{2+}$ red phosphor, and a commercial green phosphor, $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$, has a high color-rendering index, $R_a = 87$, and a low correlated color temperature, $\text{CCT} = 3\,500\text{ K}$, which suggests that it is suitable for warm-white-light lighting.

Keywords rare earth luminescence materials; red phosphor; crystal field splitting; defect energy level; white light illumination