

CaNaLaZn₃(TeO₆)₂:Eu³⁺发光性能的调控及应用茹晶晶¹, 赵 兵¹, 许元艺¹, 何嘉欣¹, 郭飞云²

(1. 宁德师范学院, 绿色能源与环境催化福建省高校重点实验室, 福建 宁德 352100; 2. 福州大学化学学院, 福州 350108)

摘 要: 在节能环保的大背景下, 构建具有多功能应用的荧光粉已成为迫在眉睫的挑战。采用高温固相法制备了系列能够被近紫外光有效激发的 CaNaLaZn₃(TeO₆)₂:xEu³⁺红色荧光粉。利用[Na⁺-La³⁺]离子对取代[Ca²⁺-Ca²⁺]的化学单元共取代策略, 将 CaNaLaZn₃(TeO₆)₂ 基质中 Eu³⁺的最佳掺杂浓度有效提高至 15%(摩尔分数), 最佳样品 CaNaLaZn₃(TeO₆)₂:0.15Eu³⁺的发光强度提升至取代前 Ca₃Zn₃(TeO₆)₂:0.12Eu³⁺样品的 1.908 倍, 且为商用 Y₂O₃:Eu³⁺发光强度的 1.135 倍, 该样品的色纯度为 99.78%, 色坐标为 (0.649 2, 0.350 4), 更接近理想红光点 (0.670, 0.330), 证实了化学单元共取代策略能够有效调控样品的发光性能。变温荧光光谱测试表明, 该荧光粉具有良好的颜色稳定性, 420 K 时, 其色度偏移仅为 0.008 52。所封装的白光 LED 色坐标为 (0.314 9, 0.325 0), 显色指数 R_a 为 87.3, 该器件在 50 mA 电流下连续工作 100 min, 仍能保持良好的性能; 所制得的 CaNaLaZn₃(TeO₆)₂:0.15Eu³⁺/聚二甲基硅氧烷柔性薄膜具有良好的发光性能, 适用于柔性显示技术。

关键词: 共取代; 发光; 荧光粉; 热稳定性

中图分类号: O616 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1066-12

网络出版时间: 2025-01-10



白光发光二极管(WLED)以其显著的节能特性和令人满意的经济性, 已成为当前最具价值的新型光源之一^[1-4]。传统的 WLED 通常由蓝光芯片和黄色发射 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (YAG:Ce³⁺)荧光粉组成, 但因为其中缺乏红色成分, 导致 WLED 呈现出较低的显色指数和较高的色温(CCT)^[5-7]。而通过将绿色、红色和蓝色荧光粉与近紫外 LED 芯片相结合所制成的 WLED, 能够很好地解决这些问题^[8-10]。在这一背景下, 寻找能被近紫外光激发、且发光强度能够有效提高的新型红色荧光粉成为了研究的重点。

稀土离子因其丰富的 4f 能级跃迁特性, 被认为是优秀的发光中心。Eu³⁺作为一种典型的红色发光激活剂, 其在~395 nm 处的 ⁷F₀→⁵L₆ 跃迁吸收与近紫外(n-UV)芯片能够很好地匹配^[11-12]。此外, Eu³⁺激活的氧化物红色荧光粉还具有出色的发光性能、环保特性和良好的耐腐蚀性, 近年来已广泛应用于 WLED、潜在指纹检测和信息安全等领域^[13-16]。Park 等^[17]采用溶胶-凝胶法合成的 Y₂Sn₂O₇:Eu³⁺红橙色荧光粉, 在潜在指纹检测可视化和防伪安全油墨方

面具有潜在的应用。Hua 等^[18]用 Ba₂LaTaO₆:Eu³⁺荧光粉制备的聚二甲基硅氧烷薄膜具有优异的发光性能和柔韧性, 是一种很有前途的防伪材料。Yue 等^[19]利用 Bi³⁺和 Eu³⁺发射的协同效应进行可控的光学调谐, 获得了具有良好热稳定性和高内量子产率的 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂: 2%B_i, 7%Eu 白色发光材料, 并展示出其在 n-UV 激发 LED 上的潜在应用。Lin 等^[20]利用油酸(OA)对 K₅La(MoO₄)₄:0.8Eu³⁺荧光粉进行表面功能化, 得到的 KLMO:Eu³⁺@OA 复合材料在潜在指纹检测上具有更高的分辨率。

一方面, 无机稀土发光材料的发光性能与基质的结构密切相关。磷酸盐基材料因其优异的物理化学稳定性和较低的声子能量, 被认为是各种稀土掺杂荧光粉的优良基质^[21-22]。自 Jarosch 等^[23]报道了类石榴石结构的 Ca₃Zn₃(TeO₆)₂ (CZT)以来, 因其优异的化学稳定性、良好的光学和热稳定性能, CZT:Ln (Ln = Eu, Dy, Sm)等系列发光材料也被陆续研究^[24-26]。然而, 由于 Ln³⁺与 Ca²⁺之间离子半径和电荷的差异, 导致 CZT 中 Ln³⁺的掺杂量普遍偏低,

收稿日期: 2024-10-08。 修订日期: 2024-11-01。

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2021J011149); 宁德师范学院专项资助计划科研项目(2023ZX409)。

第一作者: 茹晶晶(1983—), 女, 博士, 高级实验师。

通信作者: 赵 兵(1982—), 男, 硕士, 副教授。

Received date: 2024-10-08. Revised date: 2024-11-01.

First author: RU Jingjing (1983—), female, Ph.D., Senior Experimentalist.

E-mail: jing3032357@163.com

Correspondent author: ZHAO Bing (1982—), male, Master, Associate Professor.

E-mail: woshizhaobing@outlook.com

发光相对较弱。

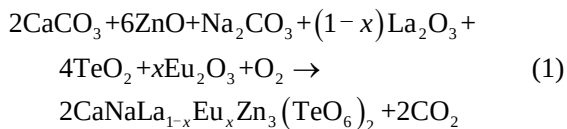
另一方面, 激活离子的晶体场环境也对发光材料的性能有着显著的影响。近年来, 一些学者通过定向的晶体结构设计, 有效地调控样品的发光性能。Xia 等^[27-28]提出化学单元共取代的策略, 利用 $[\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}]$ 对 $[\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}]$ 化学单元的共取代, 实现了 $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 黄长石结构化合物从蓝绿色至黄绿色发光的光谱调控。Wang 等^[29]采用阳离子-阴离子协同取代策略, 利用 $[\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}]$ 取代 $[\text{Sr}^{2+}-\text{F}^-]$, 构建了一种发光可调的新型固溶体荧光粉 $\text{Sr}_{3-x}\text{Gd}_x\text{GaO}_{4+x}\text{F}_{1-x}/\text{Bi}^{3+}$ 。Cheng 等^[30]在 Zn_2TiO_4 基质的基础上, 通过 $[\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}]/[\text{Ga}^{3+}-\text{Ga}^{3+}]$ 离子对取代 $[\text{Zn}^{2+}-\text{Ti}^{4+}]$, 使局部晶体结构收缩, 晶体场强度增大, 从而有效增强样品的发光性能。Zhang 等^[31]利用 $[\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}-\text{Si}^{4+}]$ 单元取代 $[\text{Y}^{3+}-\text{Al}^{3+}]$ 所引起的晶格畸变, 调控 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 结构中 Cr^{3+} 的局部环境, 从而使样品的发光性能有效提高。

为了构建具有优异发光性能的红色荧光粉, 本工作利用 $[\text{Na}^+-\text{La}^{3+}]$ 离子对取代 $[\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}]$ 的化学单元共取代策略, 成功制备了一系列能够被近紫外光有效激发的 $\text{CaNaLaZn}_3(\text{TeO}_6)_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{CNLZT}:\text{Eu}^{3+}$) 荧光粉, 有效提高了基质中稀土 Eu^{3+} 的离子掺杂量, 增强了样品的发光性能; 为了评估所合成荧光粉的 LED 性能, 制作了具有高显色指数的白光 LED 器件。制备的 $\text{CNLZT}:\text{Eu}^{3+}$ /聚二甲基硅氧烷柔性薄膜具有良好的发光性, 能够用于柔性显示技术。

1 实验

1.1 样品制备

采用高温固相法合成了 $\text{CNLZT}:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.12, 0.15, 0.20$, 摩尔分数) 系列红色荧光粉, 所用到的原材料均购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。以 $x = 0.15$ 为例, 根据化学计量比准确称取 1.18 mmol CaCO_3 (0.118 2 g)、3.54 mmol ZnO (0.288 2 g)、0.59 mmol Na_2CO_3 (0.062 5 g)、0.50 mmol La_2O_3 (0.163 4 g)、2.36 mmol TeO_2 (0.376 7 g) 和 0.09 mmol Eu_2O_3 (0.031 2 g) 原料, 并放入玛瑙研钵中充分研磨 25 min。将研磨后的样品装入氧化铝坩埚, 并置入马弗炉中, 于 1323 K 的空气气氛中持续烧结 10 h。待样品冷却至室温, 再次研磨至细, 以备后续测试使用。其相关反应式如下:



1.2 表征

使用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 布鲁克 D8 Advance, 40 kV, 40 mA, Cu-K_α) 研究了样品的相纯度, 并结合 GSAS II 软件进行 Rietveld 精修; 为了了解样品的微观结构, 使用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-IT800) 测试了样品的微观形貌和元素组成; 使用稳态荧光光谱仪 (日立 F4700) 测试了样品的激发光谱 (PLE)、发射光谱 (PL) 和变温荧光光谱; 通过荧光光谱仪 (爱丁堡 FLS 980) 测试了样品的荧光寿命和量子效率; 利用光致电测试系统 (HP9000, 中国虹谱光电科技有限公司) 对 395 nm LED 芯片所封装白光 LED 的性能进行了评价; 使用测温热像仪 (HM-TPH21Pro-3AQF, 杭州微影软件有限公司) 对白光 LED 器件进行热成像。

1.3 白光 LED 器件封装

将所制备的 $\text{CNLZT}:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉与商用蓝粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$)、商用绿粉 ($\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{BSS}:\text{Eu}^{2+}$) 按照 10:2:1 的质量比充分混合均匀, 随后将此混合物与 ZWL8820 有机硅胶按照 1.0:0.7 的质量比混合, 并涂抹在 395 nm 的近紫外芯片上封装成白光 LED 器件。

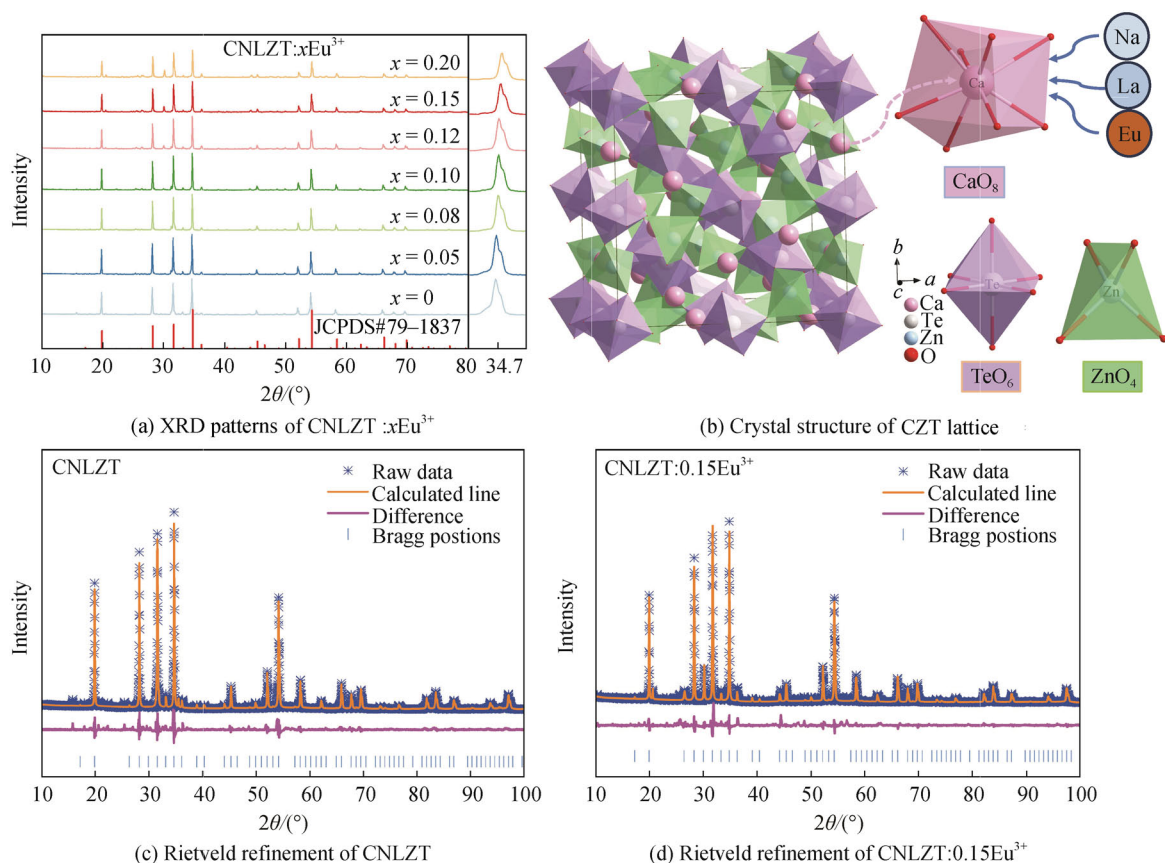
1.4 $\text{CNLZT}:\text{Eu}^{3+}$ /聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 薄膜的制备

首先将 5 g 有机硅弹性体基料与 0.5 g 固化剂混合; 随后将 0.1 g $\text{CNLZT}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉添加到 PDMS 基质中, 以 500 r/min 的速度磁力搅拌 2 h。将混合物转移到培养皿中, 放入 150 °C 的真空干燥箱中加热 15 min, 以去除薄膜中残留的空气。冷却至室温后, 取出薄膜裁剪成所需尺寸, 用于后续测试表征。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

合成的 $\text{CNLZT}:\text{xEu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 的 XRD 谱如图 1a 所示。对比 CNLZT 和 CZT 的标准卡片 (JCPDS 79-1837) 发现, 通过 $[\text{Na}^+-\text{La}^{3+}]$ 离子对取代 $[\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}]$, 衍射峰中并未出现任何杂质峰, 各衍射峰与 CZT 标准卡匹配良好, 表明这种化学单元共取代策略并未改变晶体的结构。当 x 从 0.05 增加至 0.20, 可以观察到 $\text{CNLZT}:\text{xEu}^{3+}$ 系列样品的最强衍射峰逐渐从 34.68° 移动到 34.78° (见图 1a 中的局部区域放大 XRD 谱), 这可能是由于在基质中 La^{3+} (离子半径 $r = 0.116 \text{ nm}^{[32]}$, 配位数 $\text{CN} = 8$) 位点引入了较小离子半径的 Eu^{3+} ($r = 0.107 \text{ nm}^{[32]}$, $\text{CN} = 8$), 从

图1 CNLZT:xEu³⁺物相分析和晶体结构Fig. 1 XRD patterns and crystal structure of CNLZT:xEu³⁺

而导致晶格收缩。CZT 的晶胞结构如图 1b 所示。其中, Te 和 Zn 原子分别采用 6 和 4 配位的模式与 O 原子形成 TeO₆ 八面体和 ZnO₄ 四面体, 这 2 种多面体之间通过共顶点的方式连接成稳定的 [Zn₃(TeO₆)₂]_∞ 三维框架, [Na⁺-La³⁺] 离子对则随机占据晶胞中 24c Wyckoff 格位的 CaO₈ 位点, 镶嵌在三维结构的空隙中。

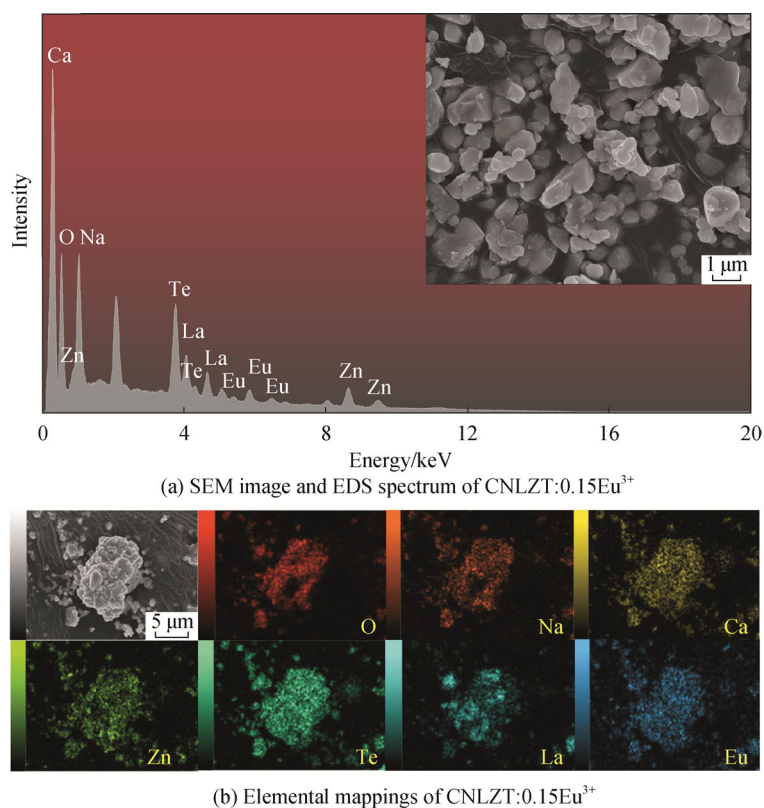
利用 GSAS II 精修软件对 CNLZT 和 CNLZT:0.15Eu³⁺ 样品进行 Rietveld 结构精修, 如图 1c~图 1d 所示。其中, 实验数据、理论计算数据、精修差异和布拉格位置的谱线在图中分别以不同颜色表示。与 CZT 的晶胞参数 ($a = 12.632 \text{ \AA}$, $V = 2015.66 \text{ \AA}^3$) 相比, 共取代后 CNLZT 的晶格常数 a 、 V 分别为 $12.674 \text{ \AA}$ 和 $2035.62 \text{ \AA}^3$, 这是由于 Na⁺ ($r = 0.118 \text{ nm}^{[32]}$, CN = 8) 和 La³⁺ 的离子半径均大于 Ca²⁺

($r = 0.112 \text{ nm}^{[32]}$, CN = 8), 当 [Na⁺-La³⁺] 离子对取代 CZT 基质中的 [Ca²⁺-Ca²⁺] 后, 导致晶胞参数出现了略微的膨胀。其中, 共取代后 CNLZT 基质中 La³⁺-La³⁺ 键长为 $3.881 \text{ \AA}$, 比 CZT 中 Ca²⁺-Ca²⁺ 的键长 ($3.868 \text{ \AA}$) 略微增加。对于 CNLZT:0.15Eu³⁺, 其晶格常数为 $a = 12.639 \text{ \AA}$, $V = 2018.88 \text{ \AA}^3$, 这是由于较小半径的 Eu³⁺ 取代 La³⁺ 的格位, 使晶格参数出现些许收缩, 这也与图 1a 观测到的现象一致。对于 CNLZT 和 CNLZT:0.15Eu³⁺, 最终的 Rietveld 精修因子 R_{wp} 分别为 13.12% 和 12.80%, R_p 分别为 9.28% 和 8.93%, 精修结果表明该结构具有较高的可信性。精修后的相关晶胞参数信息见表 1。

图 2a 为未经任何预处理 CNLZT:0.15Eu³⁺ 样品的 SEM 照片和能量色散光谱 (EDS)。样品形貌呈不

表 1 CNLZT 和 CNLZT:xEu³⁺ 样品的精修数据Table 1 Refinement information of CNLZT and CNLZT: 0.15Eu³⁺

Formula	Crystal system	Space group	$a=b=c/\text{\AA}$	$\alpha=\beta=\gamma/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	Z	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$	χ^2
CNLZT	Cubic	$Ia\bar{3}d$	12.674	90	2062.953	16	9.28	13.12	2.92
CNLZT:0.15Eu ³⁺	Cubic	$Ia\bar{3}d$	12.639	90	2018.88	16	8.93	12.80	2.73

图 2 CNLZT:0.15Eu³⁺的微观形貌照片Fig. 2 Microscopic morphology images of CNLZT:0.15Eu³⁺

规则颗粒状, 大小在 0.25~1.50 μm 范围, 较小尺寸的荧光粉有利于提高样品的发光强度。EDS 光谱分析中, Na、Ca、Ta、La、Zn、Eu 和 O 等组成元素的特征峰清晰可见; 结合 EDS 元素映射图像, 可以观察到这些相关元素呈均匀分布, 这些结果进一步说明 Eu^{3+} 离子被成功地掺杂到 CNLZT 晶格中。

2.2 荧光性能分析

图 3a 为 CNLZT:0.15Eu³⁺ 在 612 nm 监测波长下的 PLE 谱。在 225~350 nm 范围内强而宽的激发带是由于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 间的电荷迁移跃迁所致, 这部分电荷迁移吸收来源于电子从 O 的 2p 轨道跃迁到 Eu 的 4f 空轨道上所吸收的能量。而在 360~500 nm 之间的一系列尖峰与 Eu^{3+} 的特征激发峰相吻合, 其中 395 nm 和 465 nm 这 2 处较强的激发峰分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 跃迁^[33], 这也说明该样品可以很好地被近紫外光和蓝光有效激发。从图 3b 的 PL 谱可以看出, 在 394 nm 激发下, 不同 Eu^{3+} 浓度掺杂的 CNLZT: $x\text{Eu}^{3+}$ 样品均表现出相似的光谱分布, 所有样品都呈现 Eu^{3+} 的特征发射, 其中, 位于 603~642 nm 的最强红色发射峰归属于 Eu^{3+} 的电偶极跃迁(ED: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 而 580~603, 642~662 nm

和 683~715 nm 范围 3 个较弱的发射峰分别归属于 Eu^{3+} 的磁偶极跃迁(MD: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 跃迁^[34-35]。其中 ED 跃迁的强度要明显强于 MD 跃迁, 表明 Eu^{3+} 占据非对称的晶格位置。另外, 这些样品的主要发射峰的位置几乎没有偏移, 展现出良好的颜色稳定性。结合图 3b 插图中的色坐标图, 所有样品均位于红光区, 当 x 从 0.05 逐渐增加到 0.20 时, CNLZT: $x\text{Eu}^{3+}$ 系列样品的色坐标出现略微的偏移, 色纯度随着 x 的增加逐渐提高, 当 $x = 0.15$ 时, 最佳样品 CNLZT:0.15Eu³⁺ 的色纯度可达 99.78%, 表现出优良的红色发光特性。该系列样品的 CIE 坐标以及色纯度列于表 2。

表 2 CNLZT: $x\text{Eu}^{3+}$ 样品的 CIE 坐标和色纯度($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$)
Table 2 CIE coordinates and color purity of CNLZT: $x\text{Eu}^{3+}$ samples ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$)

x	CIE coordinates	Color purity/%
0.05	(0.632 4, 0.364 6)	99.17
0.08	(0.638 2, 0.359 4)	99.45
0.10	(0.642 0, 0.355 8)	99.56
0.12	(0.645 0, 0.353 1)	99.60
0.15	(0.650 2, 0.348 4)	99.78
0.20	(0.651 2, 0.347 5)	99.68

随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的逐渐增加, CNLZT:xEu^{3+} 的发光强度先逐渐增大, 在 $x = 0.15$ 时达到最大, 然后逐渐减弱(见图 3c)。这是因为 Eu^{3+} 之间的间距随着掺杂浓度的增加而逐渐减小, 电子云的重叠增强, Eu^{3+} 之间的非辐射跃迁能量损失增加, 从而产生了浓度猝灭。因此, 当掺杂离子的浓度超过某一特

定的临界值时, 发光强度将不再与掺杂离子的浓度呈正相关关系, 反而是呈现降低趋势。浓度猝灭机理可以通过临界距离(R_c)进行初步判断, 公式如下^[36]:

$$R_c \approx \left[2 \frac{3V}{4\pi X_c N} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

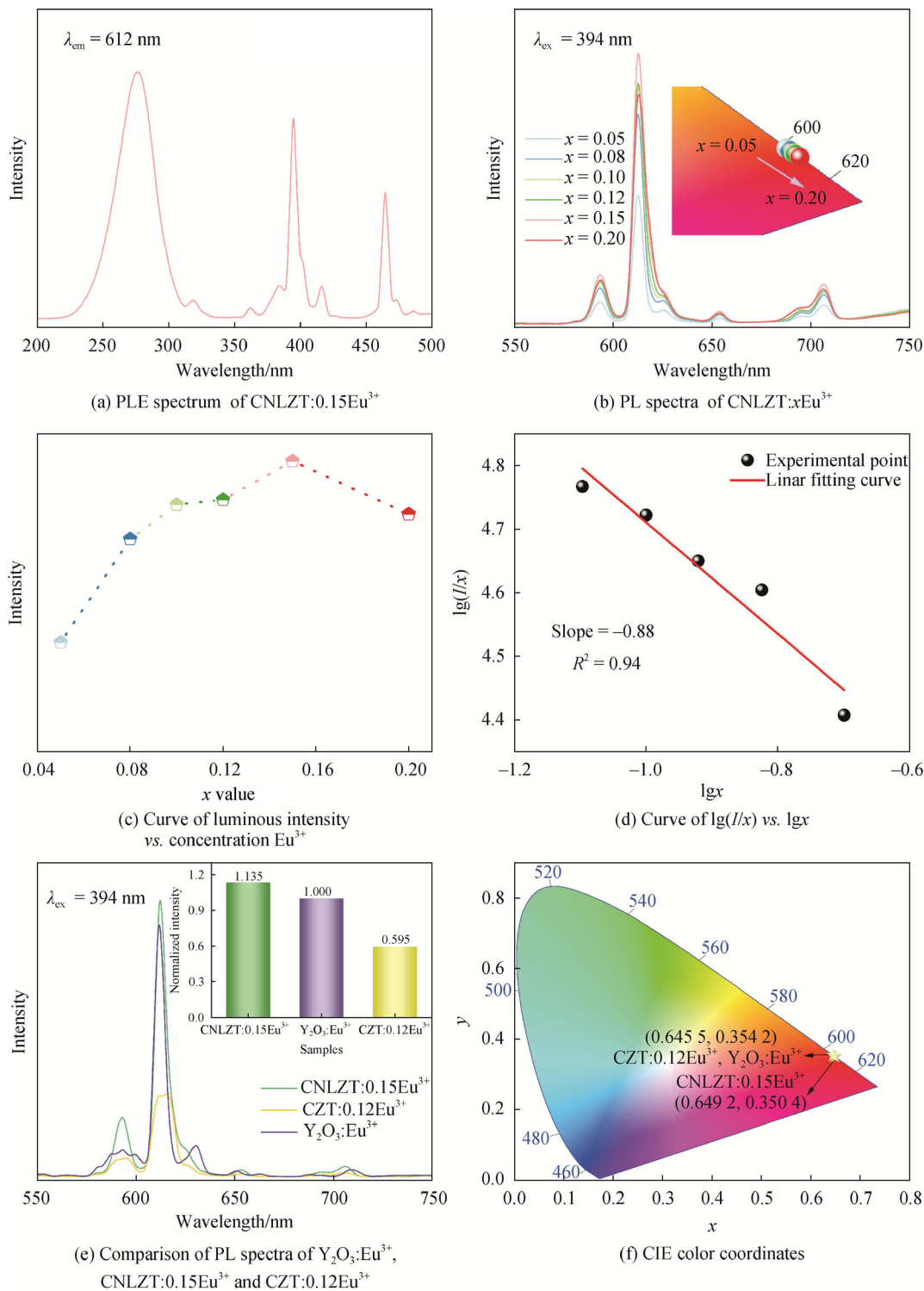


图3 CNLZT:xEu^{3+} 的荧光性能分析

Fig. 3 Luminescence Properties of CNLZT:xEu^{3+} phosphor

其中: X_c 、 N 、 V 分别为 Eu^{3+} 的临界含量、阳离子位点数和晶胞体积。由精修数据可知, $X_c = 0.15$, $N = 16$, $V = 2018.88 \text{ \AA}^3$ 。计算得出 R_c 值为 $11.7 \text{ \AA}$, 远大于 $5 \text{ \AA}$, 因此, 可以忽略离子之间相互作用的影响。此外, 辐射重吸收的发生往往需要 PLE 和 PL 光谱有一定程度的重叠, 但从上述的光谱分析可知, 这种情况亦可以排除。因此, 在 $\text{CNLZT}:\text{xEu}^{3+}$ 样品中, Eu^{3+} 的浓度猝灭的主要原因是电多极相互作用。

利用 Dexter 理论可以对体系中电多极相互作用的形式进行判断:

$$\frac{I}{x} = K \left[1 + \beta x^{\frac{Q}{3}} \right]^{-1} \quad (3)$$

其中: K 和 β 为常数, x 表示 Eu^{3+} 浓度; 当 Q 值分别为 3、6、8 和 10 时, 分别对应于最近邻离子、偶极-偶极、偶极-四极和四极-四极相互作用。对 $\lg(I/x) - \lg(x)$ 进行线性回归分析, 如图 3d 所示, 得到拟合直线的斜率为 -0.88 , 由此算出 Q 值为 2.64, 最接近 3, 说明最近邻离子之间的相互作用是 $\text{CNLZT}:\text{xEu}^{3+}$ 体系中发光猝灭的主要原因。

为了评估化学单元共取代策略对样品发光性能的影响, 将所制备的 $\text{CNLZT}:\text{0.15Eu}^{3+}$ 与商用红粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 以及文献报道的 $\text{Ca}_2\text{Zn}_3(\text{TeO}_6)_2:\text{0.12Eu}^{3+}$ ($\text{CZT}:\text{0.12Eu}^{3+}$) 的发射光谱进行了比较, 如图 3e 所示。通过 $[\text{Na}^+ - \text{La}^{3+}]$ 对 $[\text{Ca}^{2+} - \text{Ca}^{2+}]$ 离子对的取代, $\text{CNLZT}:\text{0.15Eu}^{3+}$ 样品中 Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度与 $\text{CZT}:\text{0.12Eu}^{3+}$ 相比^[25]出现略微提升, 结合结构精修结果可知, 由于 $[\text{Na}^+ - \text{La}^{3+}]$ 离子对取代 CZT 基质中的 $[\text{Ca}^{2+} - \text{Ca}^{2+}]$, 晶胞膨胀导致 $\text{La}^{3+} - \text{La}^{3+}$ 之间的距离

变长, 从而有利于 Eu^{3+} 猝灭浓度的提高。从图 3e 的插图中看出, 以商用红粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度为基准来评价 $\text{CNLZT}:\text{0.15Eu}^{3+}$ 和 $\text{CZT}:\text{0.12Eu}^{3+}$ 的发光性能, 取代前 $\text{CZT}:\text{0.12Eu}^{3+}$ 的综合发光强度仅为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 0.595 倍, 而通过化学单元共取代后的 $\text{CNLZT}:\text{0.15Eu}^{3+}$ 样品, 其综合发光强度为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光强度的 1.135 倍, 提升至 $\text{CZT}:\text{0.12Eu}^{3+}$ 的 1.908 倍。另外, $\text{CNLZT}:\text{0.15Eu}^{3+}$ 样品的 CIE 色坐标为 (0.649 2, 0.350 4), 与商用红色荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{CZT}:\text{0.12Eu}^{3+}$ 的 CIE 色坐标 (0.645 5, 0.354 2) 相比, 也更接近理想红光点 (0.670, 0.330), 这也证实了化学单元共取代策略能够有效地调控样品的发光性能。

图 4a 为 $\text{CNLZT}:\text{xEu}^{3+}$ 样品在 394 nm 激发波长下的寿命衰减曲线, 并采用单指数函数对其进行拟合^[37]:

$$I_t = I_0 + A \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (4)$$

其中: I_0 和 I_t 分别为 $t = 0$ 和 t 时刻的发光强度。当 Eu^{3+} 掺杂浓度 x 的值从 0.05 增加至 0.20 时, $\text{CNLZT}:\text{xEu}^{3+}$ 样品的衰变寿命则从 1.192 ms 逐渐降低至 1.076 ms, 由此表明 Eu^{3+} 之间的非辐射能量转移随着掺杂浓度的提高而逐渐增强。

此外, 量子效率是评估荧光粉潜在应用的重要指标。利用积分球技术, 得到了 $\text{CNLZT}:\text{0.15Eu}^{3+}$ 在 394 nm 激发下的内量子效率 (IQE)、吸收效率 (AE) 和外量子效率 (EQE), 计算公式如下^[38]:

$$\eta_{\text{int}} = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_s} \quad (5)$$

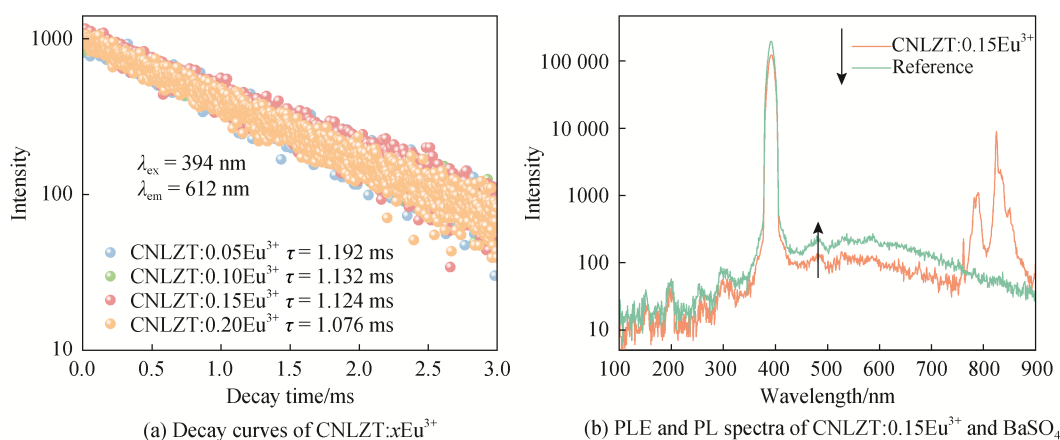


图 4 $\text{CNLZT}:\text{xEu}^{3+}$ 的衰减曲线和量子效率

Fig. 4 Decay curves and quantum efficiency of $\text{CNLZT}:\text{xEu}^{3+}$

$$\varepsilon_{\text{abs}} = \frac{\int E_{\text{R}} - \int E_{\text{S}}}{\int E_{\text{R}}} \quad (6)$$

$$\eta_{\text{ext}} = \varepsilon_{\text{abs}} \times \eta_{\text{int}} \quad (7)$$

其中： η_{int} 、 ε_{abs} 、 η_{ext} 分别为内量子效率，吸收效率和外量子效率； L_{s} 为样品的发射光谱强度， E_{s} 和 E_{R} 分别为样品和 BaSO_4 参比样品的激发光谱强度。计算得出 CNLZT:0.15Eu^{3+} 样品的 IQE、AE 和 EQE 分别为 11.95%、35.26% 和 4.21%，其 IQE 值与已报道的 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:7\text{Eu}^{3+}$ (11.73%)^[17] 相当，但与商用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 IQE (63.40%) 相比，仍存在较大差距，有待进一步提高。

2.3 热稳定性分析

热稳定性是衡量荧光粉在白光 LED(WLED) 应用中的重要参数。图 5a 显示了 CNLZT:0.15Eu^{3+} 荧光粉在 394 nm 激发下 300~480 K 范围内的温度相关发射光谱。可以看出， CNLZT:0.15Eu^{3+} 荧光粉的发射光谱的形状和峰位置不随温度升高而变化，而热猝灭原因导致发射强度逐渐降低。这是因为，在 394 nm

激发下，电子从基态 $^7\text{F}_0$ 被激发到 $^5\text{L}_6$ 能级，然后非辐射弛豫到 $^5\text{D}_0$ 能级。在室温下， $^5\text{D}_0$ 能级的大部分电子通过产生不同波长的能量返回到 $^7\text{F}_j$ 能级。然而，随着温度的升高， $^5\text{D}_0$ 能级的部分电子在热扰动下吸收能量，克服能垒，跃迁至 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移带，随后再以非辐射方式弛豫到 $^7\text{F}_j$ 能级，从而导致了荧光强度的降低。图 5a 插图为 612 nm 位置归一化发射强度与温度变化的关系曲线，其中， CNLZT:0.15Eu^{3+} 样品在 420 K 时的发射强度为 300 K 强度的 57.5%。利用 Arrhenius 模型^[39]分析样品发射强度与温度之间的关系，结合图 5d 中 $\ln(I_0/I-1)$ 与 $1/(kT)$ 的线性拟合线(其中 I_0 和 I 分别为初始和 T 温度下的发光强度， $k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$)，得出 CNLZT:0.15Eu^{3+} 的活化能 ΔE 为 0.27 eV，该值与一些已报道的红色发光材料相当，如 $\text{BaZnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (0.26 eV)^[40]， $\text{Sr}_5\text{YTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}:0.3\text{Eu}^{3+}$ (0.17 eV)^[41] 和 $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ (0.26 eV)^[42] 等。拟合曲线的 R^2 为 0.999，表明拟合结果具备可信性。

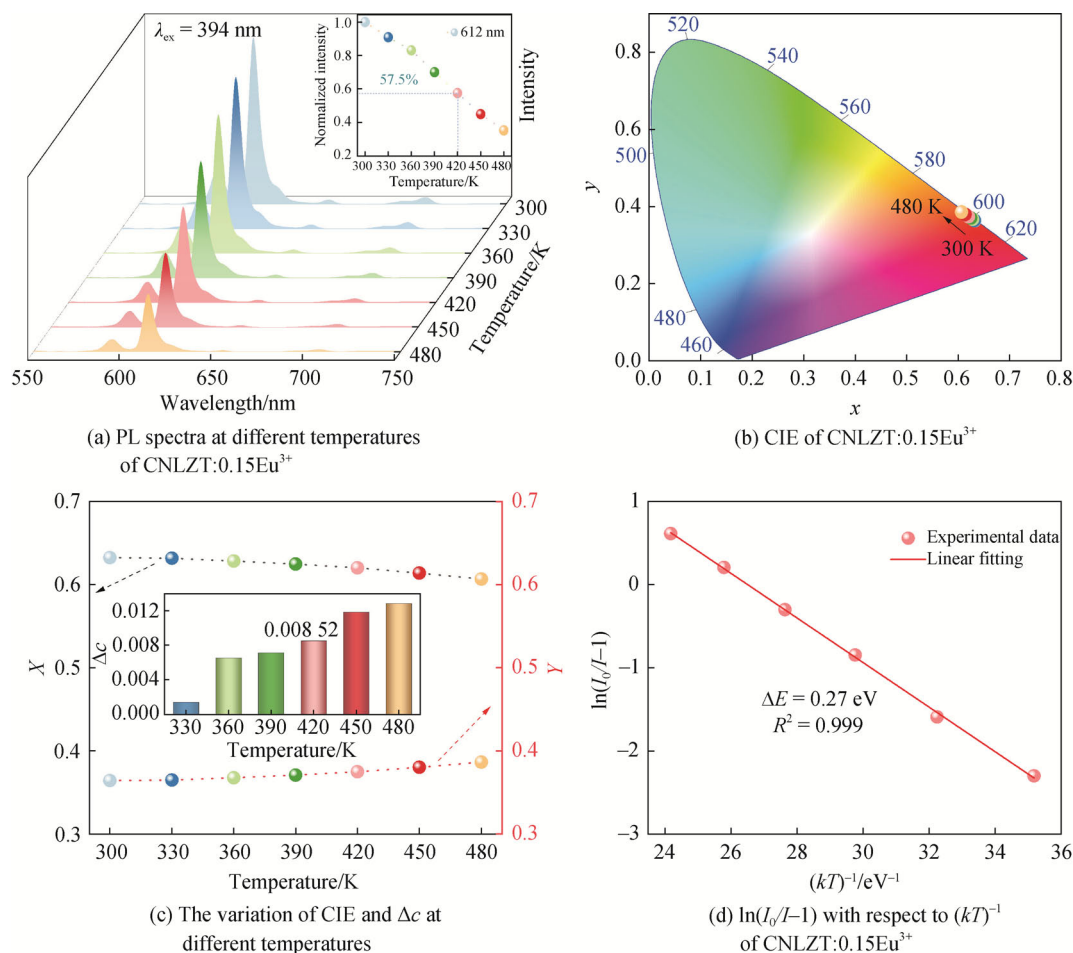


图 5 CNLZT:0.15Eu^{3+} 的热稳定性分析

Fig. 5 Thermal stability of CNLZT:0.15Eu^{3+} phosphor

由图 5b 的色坐标图观察到, 随着温度的升高, 样品的色坐标呈略微的偏移, 当温度从 300 K 逐渐升高至 480 K 时, CNLZT:0.15Eu³⁺样品的不对称比 R ($R = I_{\text{ED}}/I_{\text{MD}}$, I_{ED} 和 I_{MD} 分别为 Eu³⁺的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁的强度) 从 4.58 逐渐降低至 4.39, 从而导致样品的色坐标由(0.632 3, 0.364 1)逐渐移动到(0.606 6, 0.386 3), 但样品的发光颜色仍位于红光区域。众所周知, 荧光粉发光颜色的稳定性也是影响 WLED 性能的重要因素。为了衡量色坐标移动对颜色稳定性的影响, 根据以下公式计算色度偏移:

$$\Delta c = \sqrt{(u'_T - u'_0)^2 + (v'_T - v'_0)^2 + (w'_T - w'_0)^2} \quad (8)$$

其中: 0 标记为初始温度(300 K), T 为升高的温度; $u' = 4x/(3-2x+12y)$, $v' = 9y/(3-2x+12y)$, $w' = 1-u'-v'$, x 、 y 为色坐标。CNLZT:0.15Eu³⁺样品在不同温度下的色度偏移 Δc 如图 5c 插图所示。当温度达到 420 K 时, CNLZT:0.15Eu³⁺的色度偏移值仅为 0.008 52,

远低于国际固态照明产品色度规范所规定的 420 K 时不超过 0.015 的要求^[43]。表明所制备的 CNLZT:0.15Eu³⁺样品随温度的变化具有良好的颜色稳定性。

2.4 白光 LED 器件应用

为了进一步评估 CNLZT:0.15Eu³⁺在白光 LED 照明中的适用性, 将所制备的 CNLZT:0.15Eu³⁺红色荧光粉、商用蓝粉 BAM:Eu²⁺、商用绿粉 BSS:Eu²⁺ 和 395 nm 芯片结合封装成白光 LED 器件。图 6a 为器件在 3 V 电压和 20 mA 驱动电流下的电致发光光谱(EL), 所封装器件的发射光谱覆盖整个可见光区域。由图 6a 插图可以看出, 器件在通电下能够发出明亮的白光。所制备的白光 LED 器件的色温 CCT 为 6414 K, 显色指数 R_a 达到 87.3, 均优于商用 YAG:Ce³⁺结合蓝色芯片产品的相关指数(CCT 约为 7746 K, R_a 值为 80)^[44]。此外, CIE 色坐标(0.314 9, 0.325 0)落在白光区域, 表明所制备的 CNLZT:

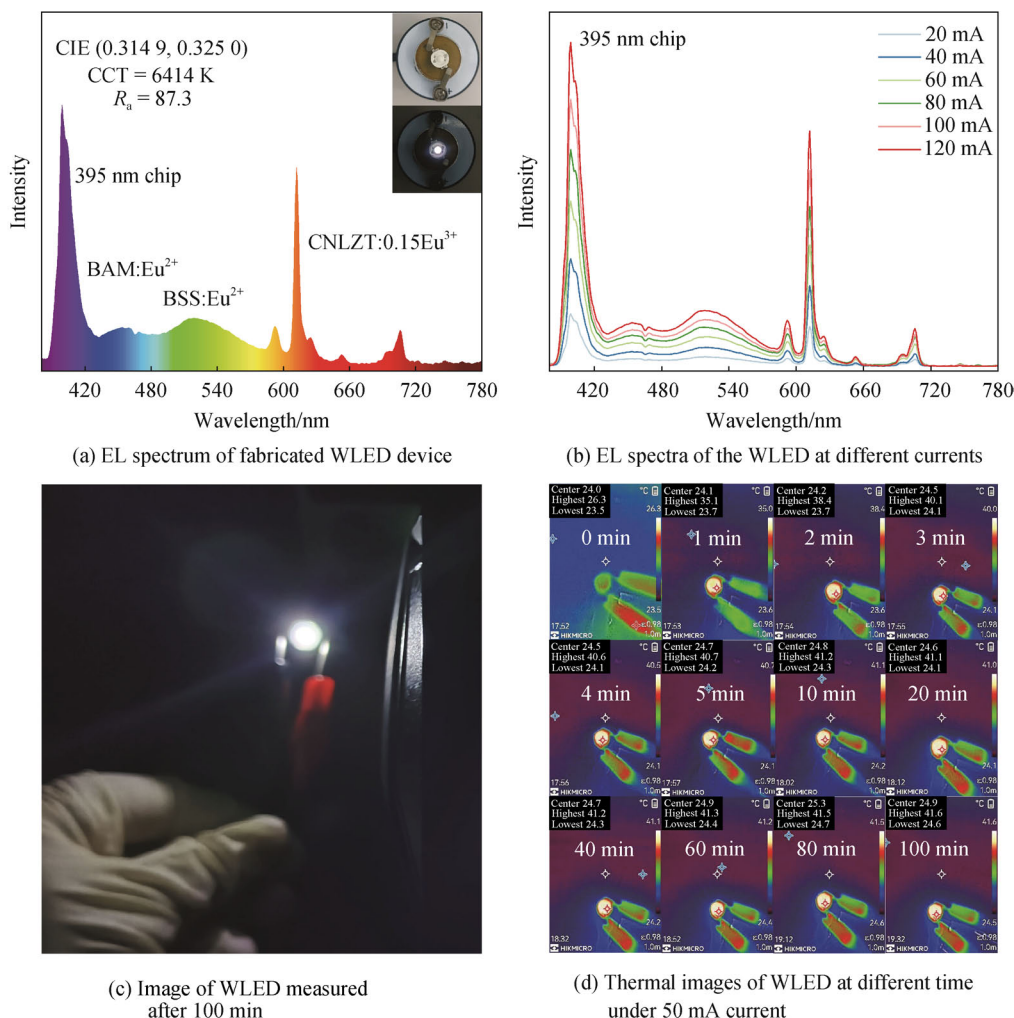
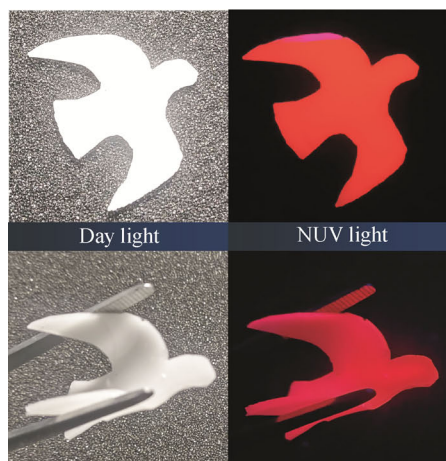
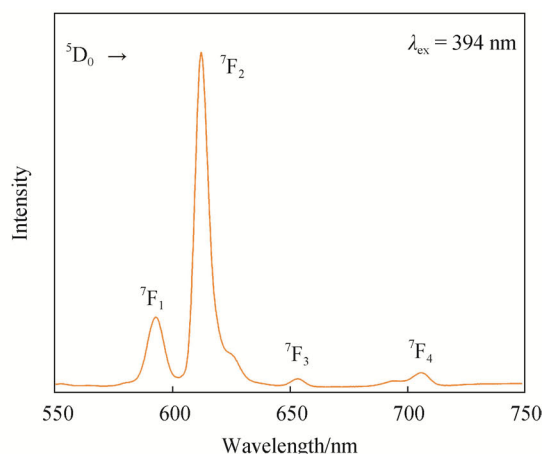


图 6 封装的 WLED 器件性能分析
Fig. 6 Performance analysis of packaged WLED device

0.15Eu³⁺红色荧光粉能够用于白光 LED 照明领域。图 6b 显示了白光 LED 在不同驱动电流(20~120 mA)下的 EL 谱。器件的电致发光强度随着电流的增大而逐渐增加,即使达到其最大电流 120 mA,也未发生强度猝灭。图 6c 为白光 LED 在 50 mA 下连续通电 100 min 后的照片,图 6d 显示了该器件在 50 mA 工作电流下不同时间间隔的热成像。随着工作时间的增加,白光 LED 的工作温度仅出现微小的浮动,证实了所封装器件具有良好的稳定性和发光性能。



(a) CNLZT:0.15Eu³⁺/PDMS film under daylight and NUV light



(b) PL spectrum of CNLZT:0.15Eu³⁺/PDMS film

图 7 CNLZT:0.15Eu³⁺/PDMS 薄膜性能分析

Fig. 7 Performance analysis of CNLZT:0.15Eu³⁺/PDMS film

3 结论

设计合成了能够被近紫外光有效激发的 CaNaLaZn₃(TeO₆)₂:Eu³⁺红色荧光粉。利用化学单元共取代策略,将 CaNaLaZn₃(TeO₆)₂ 基质中 Eu³⁺ 的最佳掺杂浓度有效提高至 15%(摩尔分数),最佳样品 CaNaLaZn₃(TeO₆)₂:0.15Eu³⁺ 的发光强度提升至取代前 Ca₃Zn₃(TeO₆)₂:0.12Eu³⁺ 样品的 1.908 倍,且为商用 Y₂O₃:Eu³⁺ 发光强度的 1.135 倍,其色纯度为 99.78%,色坐标为(0.649 2, 0.350 4),更接近理想红光点(0.670, 0.330),证实了化学单元共取代策略调控样品发光性能的可行性。此外,该荧光粉具有良好的颜色稳定性,420 K 时,其色度偏移仅为 0.008 52。用 CaNaLaZn₃(TeO₆)₂:0.15Eu³⁺ 封装的白光 LED 显示出良好的色坐标(0.314 9, 0.325 0)和较高的显色指数 R_a(87.3),该器件在长时间工作下仍能保持良好的性能;所制备的 CaNaLaZn₃(TeO₆)₂:0.15Eu³⁺/聚二甲基硅氧烷薄膜表现出良好的柔韧性和红光发射,证实了 CaNaLaZn₃(TeO₆)₂:0.15Eu³⁺ 红色荧光粉在白光

2.5 柔性显示应用

制备的 CNLZT:0.15Eu³⁺/PDMS 薄膜在自然光和近紫外灯下的对比图片如图 7a 所示。在 365 nm 激发下, CNLZT:0.15Eu³⁺/PDMS 薄膜发出明亮的红光,此外,在弯曲处理下,薄膜仍然能够保持其完整性和高效的发光。另外,该复合薄膜的 PL 谱如图 7b 所示,所呈现的特征跃迁峰与 CNLZT:0.15Eu³⁺ 粉末的发射峰完全相同,表明 CNLZT:0.15Eu³⁺/PDMS 薄膜在柔性显示领域具有广阔的应用潜力。

LED 照明和柔性显示技术中具有潜在应用价值。

参考文献:

- [1] CHEN J X, HE D M, WANG W X, et al. A double perovskite structure Ca₂InTaO₆: Sm³⁺ orange-red phosphor with high thermal stability for high CRI w-LEDs and plant growth lighting[J]. J Lumin, 2024, 265: 120252.
- [2] 邝宇航, 朱英泽, 夏志国. 氧化物红色荧光粉 Sr₃Ga₄O₉:Eu²⁺ 中 Eu²⁺ 的格位工程调控机制[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(11): 3482–3491. KUANG Yuhang, ZHU Yingze, XIA Zhiguo. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(11): 3482–3491.
- [3] ZHAO D, LI Y N, ZHANG R J, et al. Tuning emission from greenish to blue via chemical composition modulation in solid solutions (Sr_{1-x}Ca_x)₂Sb₂O₇: Bi³⁺ under near-UV light excitation[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2021, 9(22): 7569–7577.
- [4] RU J J, ZENG F, ZHAO B, et al. Development of red phosphor Li₆CaLa₂Ta₂O₁₃: Eu³⁺ for WLEDs and anti-counterfeiting applications[J]. ChemPhysMater, 2024, 3(2): 194–203.
- [5] HE C, TAKEDA T, HUANG Z H, et al. Powder synthesis and luminescence of a novel yellow-emitting Ba₅Si₁₁Al₇N₂₅: Eu²⁺ phosphor discovered by a single-particle-diagnosis approach for warm w-LEDs[J]. Chem Eng J, 2023, 455: 140932.
- [6] 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 Engl*, 2018, 57(36): 11728–11731.
- [7] YANG L R, LIU M Y, GAO Z X, et al. Adjustable white-light emission performance of $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ double-doped glass and $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ glass ceramic[J]. *Opt Mater*, 2023, 137: 113562.
- [8] FANG M H, BAO Z, HUANG W T, et al. Evolutionary generation of phosphor materials and their progress in future applications for light-emitting diodes[J]. *Chem Rev*, 2022, 122(13): 11474–11513.
- [9] LIU Y Y, SHI W, LIAO D L, et al. Novel double-perovskite $\text{Mg}_2\text{InSbO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphor with excellent heat-resistant performance and high color purity used in white LEDs[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(11): 5966–5980.
- [10] RU J J, YING S M, ZHENG W X, et al. A promising red-emitting phosphor $\text{Li}_2\text{Eu}_4(\text{MoO}_4)_7$ prepared by sol-gel method[J]. *Mater Res Bull*, 2016, 84: 468–473.
- [11] LIU Y K, LIU Y G, YU H J, et al. Enhanced luminescence efficiency and thermal stability via introduction of non-rare earth Bi^{3+} in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{BO}_{13}:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *J Rare Earths*, 2023, 41(7): 989–996.
- [12] 茹鲜古丽·艾外力, 孙艳美, 库尔班江·努尔麦提, 等. $\text{Bi}_2\text{Ga}_{3.985}\text{O}_9:1.5\%\text{Fe}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 长余辉材料的制备及光学性能研究[J]. *光学学报*, 2024, 44(2): 0216001.
- RUXIANGULI Aiwaili, SUN Yanmei, NUERBANJIANG Nuermaiti, et al. *Acta Opt Sin*, 2024, 44(2): 0216001.
- [13] OUYANG X, LIU R Y, HU X P, et al. Preparation, characterization, and application of a red phosphor $\text{Ca}_2\text{InTaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ in w-LEDs and latent fingerprint detection[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 939: 168715.
- [14] WANG S Y, SUN Q, DEVAKUMAR B, et al. Novel highly efficient and thermally stable $\text{Ca}_2\text{GdTao}_6:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors with high color purity for UV/blue-excited WLEDs[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 804: 93–99.
- [15] SUN P F, ZHONG Y F, LI Z X, et al. Luminescence properties of novel Eu^{3+} -doped tantalate NaCaTiTaO_6 red-emitting phosphors for solid-state lighting[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(10): 6077–6086.
- [16] ZENG F, RU J J, ZHAO B, et al. Development of a novel Eu^{3+} -doped tantalate red-emitting phosphor for w-LEDs application[J]. *J Rare Earths*, 2024, 42(8): 1479–1488.
- [17] PARK J Y, JUNG J Y, YANG H K. Development of reddish orange-emitting $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphors for latent fingerprint detection and anti-counterfeit security ink[J]. *Mater Res Bull*, 2024, 175: 112756.
- [18] HUA Y, WANG T, YU J S, et al. Tailoring of strong orange-red-emitting materials for luminescence lifetime thermometry, anti-counterfeiting, and solid-state lighting applications[J]. *Mater Today Chem*, 2022, 25: 100945.
- [19] YUE L, ZHENG X Z, XIA P J, et al. Structure and optical properties of stable Bi/Eu codoped borophosphate $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ phosphors for application in wLEDs[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(7): 10947–10958.
- [20] LIN Y F, HE D M, JIANG K Z, et al. A novel red-emitting $\text{K}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor with a high quantum efficiency for w-LEDs and visualization of latent fingerprints[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 960: 170563.
- [21] LI K, VAN DEUN R. Effectively realizing broadband spectral conversion of UV/visible to near-infrared emission in $(\text{Na}, \text{K})\text{Mg}(\text{La}, \text{Gd})\text{TeO}_6:\text{Mn}^{4+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ materials for c-Si solar cells via efficient energy transfer[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(27): 7302–7310.
- [22] SUN X K, HUANG Z Z, FU X H, et al. Generation of warm white light by doping Sm^{3+} in $\text{Ca}_3\text{TeO}_6:\text{Dy}^{3+}$ fluorescent powders[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(9): 14252–14256.
- [23] JAROSCH D, ZEMANN J. Yafsoanite: A garnet type calcium-tellurium(VI)-zinc oxide[J]. *Mineral Petrol*, 1989, 40(2): 111–116.
- [24] DENG B, CHEN J, ZHOU C S, et al. Photoluminescence properties of a $\text{Dy}^{3+}, \text{Na}^{+}$ -activated yafsoanite $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ phosphor with excellent thermal stability[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2019, 30(18): 17003–17010.
- [25] CAO R P, HUANG Z Y, LAN B, et al. Adjustable luminescence properties of Eu^{3+} and Bi^{3+} codoped $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ phosphor[J]. *Mater Res Bull*, 2022, 152: 111851.
- [26] ZHANG L X, CHEN S G, ZHAO S C, et al. Thermal stability and luminescence of novel garnet-type yafsoanite $\text{Ca}_3\text{Zn}_3(\text{TeO}_6)_2:\text{Sm}^{3+}$ phosphors for white LEDs[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(9): 11887–11898.
- [27] XIA Z G, MA C G, MOLOKEEV M S, et al. Chemical unit cosubstitution and tuning of photoluminescence in the $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(39): 12494–12497.
- [28] XIA Z G, POEPPPELMEIER K R. Chemistry-inspired adaptable framework structures[J]. *Acc Chem Res*, 2017, 50(5): 1222–1230.
- [29] NI Q W, MEI Z B, LI C X, et al. Realization of an optical thermometer via structural confinement and energy transfer[J]. *Inorg Chem*, 2021, 60(24): 19315–19327.
- [30] CHENG K, LIU X Y, HUANG W C, et al. A novel co-substitution strategy to enhance the luminescence performance of $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ phosphor[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2024, 169: 107923.
- [31] ZHANG T, LIU F S, LONG L F, et al. $\text{Y}_2\text{MAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) near-infrared phosphors via chemical unit co-substitution strategy for plant growth[J]. *Opt Mater*, 2023, 144: 114346.
- [32] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Cryst A*, 1976, 32(5): 751–767.
- [33] 袁博, 祁超超, 孔丽, 等. $\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_6:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) 三色荧光粉的结构调控、发光性质及在白光二极管中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(3): 783–795.
- YUAN Bo, QI Chaochao, KONG Li, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(3): 783–795.
- [34] XU S, ZHU D Y, WU F G, et al. High quantum efficiency and excellent thermal stability in Eu^{3+} -activated $\text{CaY}_2\text{ZrGaAl}_3\text{O}_{12}$ phosphors for wLEDs[J]. *Opt Mater*, 2024, 150: 115284.
- [35] FENG J J, CHEN L F, XIE J T, et al. Interrupting the long-range energy migration among Eu^{3+} by the introduction of unequivalent $[\text{NaO}_8]$ units to achieve both high quenching concentration and quantum yield in $\text{NaY}_2\text{Ga}_2\text{InGe}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Mater Today Chem*, 2024, 36: 101979.
- [36] LI L, ZHU Y L, ZHOU X H, et al. Visible-light excited luminescent thermometer based on single lanthanide organic frameworks[J]. *Adv Funct Materials*, 2016, 26(47): 8677–8684.
- [37] LIU N, SI J Y, CAI G M, et al. Crystal structure, luminescence properties and energy transfer of $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ doped GdNbTiO_6 broad band excited phosphors[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(56): 50797–50807.
- [38] HALAPPA P, RAJASHEKAR H M, SHIVAKUMARA C. Synthesis and structural characterization of orange red light emitting Sm^{3+} activated BiOCl phosphor for WLEDs applications[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 785: 169–177.
- [39] NAYAK P, NANDA S S, PATNAIK S, et al. Yb-Mn dimer tailored upconversion luminescence in $\text{CaWO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ green phosphors for thermometry and optical heating[J]. *Opt Laser Technol*, 2023, 159: 108990.
- [40] LOHIA N, BISHNOI S, GUPTA G, et al. Solution route to process

- BaZnO₂: Eu³⁺ nano-phosphor for White-LED applications[J]. Mater Chem Phys, 2022, 289: 126418.
- [41] MA Y Y, LIU R Y, GENG X, et al. Synthesis and spectroscopic analysis of Eu³⁺-doped tungsten bronze Sr₅YTi₃Nb₇O₃₀ phosphors for w-LED and visualization of latent fingerprint[J]. Ceram Int, 2022, 48(3): 4080–4089.
- [42] XU S, ZHU D Y, GONG D L, et al. Study on the structure and luminescence properties of a novel Li₃Sc₂(PO₄)₃: Eu³⁺ orange-red emission phosphor for wLEDs[J]. Opt Mater, 2023, 143: 114239.
- [43] TANG Z B, XU C L, WEI X R, et al. Improved photoluminescence intensity and thermal stability brought by increasing Eu³⁺ content in KBaY_{1-x}Eu_xSi₂O₇ solid-solution phosphors[J]. J Alloys Compd, 2017, 695: 2745–2750.
- [44] DAI P P, CAO J, ZHANG X T, et al. Bright and high-color-rendering white light-emitting diode using color-tunable oxychloride and oxyfluoride phosphors[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(33): 18713–18720.

Regulation of Luminescence Property and Application of CaNaLaZn₃(TeO₆)₂:Eu³⁺ Phosphor

RU Jingjing¹, ZHAO Bing¹, XU Yuanyi¹, HE Jiaxin¹, GUO Feiyun²

(1. Fujian Province University Key Laboratory of Green Energy and Environment Catalysis, Ningde Normal University, Ningde 352100, Fujian, China; 2. College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Extended Abstract

Introduction Amid the growing emphasis on energy conservation and environmental protection, designing phosphors with multifunctional applications has become an urgent challenge. The traditional approach of combining blue light-emitting diode (LED) chips with yellow phosphors to produce white light suffers from drawbacks such as low color rendering index (CRI) and high color temperature. To address the pressing demands of lighting and display technologies, developing high-efficiency red phosphors that can be excited by near-ultraviolet (near-UV) light is crucial for applications in white LEDs and flexible display technologies.

Building upon the garnet-like structure of Ca₃Zn₃(TeO₆)₂, a series of CaNaLaZn₃(TeO₆)₂:xEu³⁺ (CNLZT:xEu³⁺) red phosphors, capable of being effectively excited by near-UV light, were designed and synthesized using a chemical unit co-substitution strategy. In this approach, the [Na⁺–La³⁺] ion pair replaces the [Ca²⁺–Ca²⁺] ions. This co-substitution significantly enhances the luminescence properties of the CNLZT:0.15Eu³⁺ sample. White LED devices fabricated with this material exhibit excellent luminous performance and stability. Moreover, the CNLZT:0.15Eu³⁺/polydimethylsiloxane (PDMS) flexible film demonstrates promising luminance, making it well-suited for applications in flexible display technologies.

Methods A series of CNLZT:xEu³⁺ red phosphors were synthesized using a high-temperature solid-state reaction method. Raw materials were accurately weighed according to stoichiometric ratios and thoroughly ground in an agate mortar for 25 min. The resulting mixture was loaded into alumina crucibles and sintered for 10 h in an air atmosphere at 1323 K. After cooling, the samples were reground to obtain fine powders.

The prepared CNLZT:0.15Eu³⁺ red phosphor was then mixed with BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (BAM:Eu²⁺, blue) and (Ba,Sr)₂SiO₄:Eu²⁺ (BSS:Eu²⁺, green) in a specific mass ratio. This mixture, along with ZWL8820 organic silicone gel, was applied to a 395 nm near-UV chip and encapsulated to fabricate a white LED device. Additionally, a CNLZT:0.15Eu³⁺/PDMS flexible film was prepared by combining the CNLZT:0.15Eu³⁺ phosphor with PDMS in a predetermined mass ratio and cutting it to the desired size for subsequent testing.

Results and discussion X-ray diffraction (XRD) analysis and Rietveld structural refinements reveal that substituting [Ca²⁺–Ca²⁺] ion pairs with [Na⁺–La³⁺] does not alter the matrix structure. The Eu³⁺ replace La³⁺ in the matrix, causing lattice contraction and a slight shift in XRD diffraction peaks toward higher angles. The main absorption peak at 394 nm aligns well with the near-UV LED chip.

When x=0.15, the luminescence intensity of the optimal sample CNLZT:0.15Eu³⁺ reaches its maximum, 1.135 times higher than the commercial red phosphor Y₂O₃:Eu³⁺ and 1.908 times greater than the pre-substitution Ca₃Zn₃(TeO₆)₂:0.12Eu³⁺. The color purity is 99.78%, and the CIE color coordinates are (0.649 2, 0.350 4), close to the ideal red light point (0.670, 0.330), demonstrating excellent red luminescence. This confirms that the chemical unit co-substitution strategy effectively enhances luminescence properties.

At elevated temperatures, the CNLZT:0.15Eu³⁺ sample exhibits good color stability. The packaged white LED device has a correlated color temperature (CCT) of 6414 K and a CRI (R_a) of 87.3. Its CIE coordinates (0.314 9, 0.325 0) lie in the white light region. Even after 100 minutes of continuous operation at 50 mA, the white LED maintains stable performance and luminescence. Furthermore, the CNLZT:0.15Eu³⁺/PDMS film remains intact and efficiently luminescent after bending tests, demonstrating potential for flexible display applications.

Conclusions A series of CNLZT:xEu³⁺ red phosphors, excitable by near-UV light, were synthesized using a high-temperature solid-state reaction method. By employing the chemical unit co-substitution strategy of [Na⁺–La³⁺] replacing [Ca²⁺–Ca²⁺], the optimized doping concentration of Eu³⁺ in the CNLZT matrix was effectively elevated to 15% (in mole). The luminous intensity of

the CNLZT:0.15Eu^{3+} sample is 1.908 times that of the pre-substitution $\text{Ca}_3\text{Zn}_3(\text{TeO}_6)_2:\text{0.12Eu}^{3+}$ sample and 1.135 times that of the commercial $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

The color purity of the CNLZT:0.15Eu^{3+} sample is 99.78%, and its color coordinates (0.649 2, 0.350 4) are close to the ideal red point (0.670, 0.330). The chemical unit co-substitution strategy effectively regulates the luminescent properties. Temperature-dependent fluorescence spectroscopy confirms that CNLZT:0.15Eu^{3+} possesses excellent color stability, with a chromaticity shift of only 0.008 52 at 420 K.

The packaged white LED achieves CIE coordinates of (0.314 9, 0.325 0) with a CRI (R_a) of 87.3, demonstrating precise color rendering and stable performance after 100 min of continuous operation at 50 mA. Moreover, the $\text{CNLZT:0.15Eu}^{3+}/\text{PDMS}$ flexible film shows promising luminance, making it suitable for applications in flexible display technologies.

Keywords co-substitution; luminescence; phosphors; thermal stability