doi:10.3788/gzxb20164501.0116002

稀土荧光特性与温度关系

林燕金,黄衍堂,吴锦树,李强龙

(福州大学物理与信息工程学院,福州 360108)

摘 要:为研究稀土荧光特性与温度关系,从典型稀土材料的能级结构出发,根据激发态多能级间的玻尔兹曼热平衡分布理论,对激发态能级的粒子数分布情况与温度关系进行研究.发现随着温度的上升稀土 发光荧光寿命变短,激发态高能级辐射荧光比例增大;而荧光强度由于受到非辐射跃迁系数和能量传递 效率的双重影响将会呈现先上升后下降的变化.以钒磷酸钇铕Y(P,V)O4:Eu³⁺荧光粉材料为例进行实 验研究,测量了95K到510K温度范围内Y(P,V)O4:Eu³⁺荧光材料在395 nm 紫外光激励下所发荧光 的荧光寿命、荧光强度和荧光分支比随温度的变化规律,实验结果与理论相符合. 关键词:发光学;稀土发光;光谱分析;稀土;荧光寿命;荧光分支比;荧光强度

中图分类号:TQ533.1 文献标识码:A 文章编号:1004-4213(2016)01-0116002-6

Relationship Between Rare Earth Fluorescence Characteristic and Temperature

LIN Yan-jin, HUANG Yan-tang, WU Jin-shu, LI Qiang-long (Institute of Physics And Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 360108, China)

Abstract: In order to get the relationship between rare earth luminescence fluorescence characteristic parameters (including fluorescence lifetime, intensity and branching ratio) and temperature. The relationship between the particle number distribution of the excited levels and temperature was studied using the typical level structure of rare earth materials and the Boltzmann distribution of thermal equilibrium between the multiple level of excited state. It was found that with the increase of temperature, fluorescence life and branching ratio of high level in excited state are increase too. And the intensity of fluorescence will decrease after increase first due to the influence of non-radiation transition coefficient and energy transfer efficiency. Forwardly, a experiment was designed to measure the fluorescence characteristic parameter of $Y(P, V)O_4 : Eu^{3+}$, pumped at the wavelength of 395 nm, at different temperatures from 95 K to 510 K. The experimental results are in good agreement with the theory conclusion.

Key words: Luminescence; Rare earth luminescence; Spectral analysis; Rare earth; Fluorescent life; Fluorescent branching ratio; Fluorescence intensity

OCIS Codes: 160.2540; 120.6780; 300.6280

0 引言

稀土材料的发光在照明、传感器、显示等领域均有 广泛的应用^[1].稀土荧光材料经过激励光的激发,稀土 离子的电子吸收激励光子,从能量较低的基态跃迁到能 量较高的激发态;处于激发态的电子可以通过辐射跃迁 的形式从激发态跃迁回到基态并辐射出一个荧光光子. 通常激励光撤销后,荧光不会立刻熄灭,其余辉还会持续一段时间,且荧光余辉的强度是以指数形式衰减.通 常将荧光强度衰减到最大值的 1/e 时所经历的时间定 义为荧光寿命^[2].由于基态和激发态能级的 Stark 劈裂、 激发态的多重态和多普勒效应等因素的影响,从上能级

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 61177072,51177016)资助

第一作者:林燕金(1989-),男,硕士研究生,主要研究方向为发光学. Email: linyanjin003@gmail.com

导师(通讯作者):黄衍堂(1965-),男,教授,博士,主要研究方向为光纤传感器、光纤通讯器件、光学微腔. Email:huangyantang@fzu.edu.cn 收稿日期:2015-08-10;录用日期:2015-10-29

到下能级的辐射跃迁所发射的荧光光谱并不是单个峰 值的单色光,而是存在多个波长峰值的组合光.在荧光 中,不同波长成分荧光光强的比值称为荧光分支比^[3] (荧光强度比).荧光寿命、荧光强度、荧光分支比都与荧 光物质所处的环境有关,尤其与荧光材料所处的环境温 度有关^[16].

近几年,利用荧光寿命、荧光光强和荧光分支比等 荧光特征参量随温度的变化关系,设计的温度传感器种 类较多;同时许多文献报道了这类传感器的工作原理、 特点、准确度等相关信息^[5-6].但这些文献都局限于对荧 光温度传感器的测温依据、实现方案、测温技术指标、应 用场合等进行分析^[4],并未涉及到荧光特征参量随温度 变化的物理机理的分析,也未涉及传感器材料选择依 据等.

本文从典型稀土材料的能级结构出发,根据激发态 多能级间的玻尔兹曼热平衡分布理论,推导出随着温度 的上升稀土发光荧光寿命变短,激发态高能级辐射荧光 比例增大;而荧光强度由于受到非辐射跃迁系数和能量 传递效率的双重影响将会呈现先上升后下降的变化.并 设计实验检测 95~510 K 温度范围内含铕稀土化合物 荧光材料:Y(P,V)O4:Eu³⁺的荧光寿命、荧光强度和荧 光分支比随温度的变化情况,将实验结果与理论分析结 果进行对比.另外,本文还从荧光寿命与温度关系曲线 出发,结合参考文献探讨不同材料的荧光寿命随温度的 变化率与温度关系,提供了针对不同测温区间选择荧光 测温材料的依据,为荧光寿命式温度传感器灵敏度和准 确度的提高提供帮助.

1 理论分析

图 1 为本文所采用的理论模型. 图中的 G 为基态, E 为激发态,在本模型中基态和激发态都不是单一能 级,而是由多个子能级组成的能级系统——基态是由 m 个子能级组成的下能级系统;激发态是由 n 个子能级组 成的上能级系统.在热平衡条件下,电子在各子能





1.1 荧光寿命与温度关系

现考察上能级,则上能级的粒子数分布为 $N_{i}^{E} = N_{i}^{E} e^{-\Delta E_{i}/kT}$

$$N^{\rm E} = \sum_{j=1}^{n} N_j^{\rm E} \tag{2}$$

(1)

式中, N_{E} 表示处于激发态 E 的总粒子数, N_{j}^{E} 是激发态 子能级 E_{j} 上的粒子数 $\Delta E_{j1} = E_{j} - E_{1}$ 表示激发态的子 能级 E_{j} 与激发态能级系统的最低子能级 E_{1} 之间的能 级差.

激发态上的电子会通过辐射跃迁、非辐射跃迁等形 式回到基态,并且该跃迁必须满足跃迁选择定则.现假 设由激发态的 E_i 跃迁到基态的 G_i 所对应的跃迁几率 为 A_{ji} (如果 E_j 跃迁到 G_i 不符合跃迁选择定则,则相应 的 $A_{ji}=0$),则考察整个激发态能级系统对基态子能级 G_i 的跃迁,有

$$\left(\frac{\mathrm{d}N^{\mathrm{E}}}{\mathrm{d}t}\right)_{i} = -\frac{N^{\mathrm{E}}}{\tau_{i}} = -\sum_{j=1}^{n} A_{ji} N_{j}^{E} = -N_{1}^{\mathrm{E}} \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{\tau_{ji}} \mathrm{e}^{-\Delta E_{j}/kT}$$
(3)

式(3)即激发态能级系统总粒子数对基态子能级 G_i 的 衰减速率表达式,式中 $\tau_{ji} = \frac{1}{A_{ji}}$ 表示 E_j 跃迁到 G_i 所对应 的能级寿命,即 E_j 对 G_i 的固有自发辐射寿命. $\tau_i = 1/\sum_{j=1}^{n}$ A_{ji} 是整个激发态能级系统对基态子能级 G_i 的自发辐射 寿命. 联立式(1)~(3)可以得到

$$\tau_i = \sum_{j=1}^n \mathrm{e}^{-\Delta E_n/kT} / \sum_{j=1}^n \frac{1}{\tau_{ji}} \mathrm{e}^{-\Delta E_n/kT}$$
(4)

由于激发态对基态总的跃迁几率等于激发态能级 系统各子能级对基态能级系统各子能级的跃迁几率的 总和,根据能级寿命的定义,激发态对基态的自发辐射 能级寿命可以表示为

$$\tau_{i} = \sum_{j=1}^{n} e^{-\Delta E_{n}/kT} / \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} \frac{1}{\tau_{ji}} e^{-\Delta E_{n}/kT}$$
(5)

由式(5)可以很直观地看出:激发态对基态的自发 辐射能级寿命不但与激发态能级的各子能级对基态能 级各子能级的固有自发辐射寿命有关,还与温度呈确定 的函数关系,这是因为:如果激发态能级系统的各子能 级靠的较近(即 ΔE 较小),根据玻尔兹曼分布关系,在 热平衡条件下电子很快就能通过振动弛豫在各子能级 之间重新分布,当短寿命能级上的电子数由于辐射跃迁 而减少时,长寿命能级上的电子会很快补充到短寿命能 级上,从而加快激发态总粒子数的衰减使寿命变短;而 这种补充的速度快慢与温度有直接关系.

当温度趋于绝对零度时,对式(5)进行化简,可以 得到

$$\tau = 1/\sum_{i=1}^{m} \frac{1}{\tau_{1i}} = 1/\sum_{i=1}^{m} A_{1i} = \tau_{1i}$$
(6)

式(6)只与激发态 E_1 有关,即所有的激发态能级系统上的电子都分布在激发态的最低能级 E_1 上,这与玻尔兹曼热平衡分布理论相符合.这种情况下测到的激发态对基态自发辐射能级寿命等于 E_1 对基态能级系统的自发辐射寿命 $\tau_{12}^{[9+10]}$,即当温度趋于零度时,荧光寿命将不随温度而变化.当温度趋于无穷大时,对式(5)做相同推导可以得到当温度趋于无穷大,荧光寿命将不随温度而改变的结论.

1.2 荧光强度与温度关系

荧光强度也称荧光光强,指荧光中各分支荧光强度 的总和.影响稀土发光荧光强度的因素较多^[9,11-14],主要 有基质材料与稀土离子能量传递效率、稀土离子的电子 非辐射跃迁几率等;且以上两个主要因素都会受到温度 的影响.通常情况下,基质与稀土离子的能量传递效率、 非辐射跃迁几率都会随温度的升高而逐渐升高;且在温 度较低时,传递效率受温度影响较大,而温度较高时,非 辐射跃迁几率受温度影响较大.

受两个因素的共同影响,稀土发光荧光强度与温度 关系呈非单调性.在温度较低时,由于能量传递效率受 温度变化的影响大于非辐射跃迁几率,荧光强度随温度 的变化主要由能量传递效率决定,所以随着温度的上升 荧光强度会有所增强.而当温度较高时,非辐射跃迁几 率受温度的影响大于能量传递效率,荧光光强随温度的 变化主要取决于非辐射跃迁几率,所以随着温度的升高 荧光强度会逐渐减弱,直至出现荧光淬灭.以上讨论的 "温度较高"、"温度较低"对于不同荧光材料是不同的, 但不管对于何种荧光材料,在荧光强度-温度关系曲线 上都会存在一个转折点,在这个转折点上能量传递效率 和非辐射跃迁几率随温度变化对荧光强度随温度变化关 系主要由能量传递效率决定;温度比转折点高时,荧光 强度随温度变化关系主要由非辐射跃迁几率决定.

1.3 荧光分支比与温度关系

对于特定波长的荧光成分,其荧光强度满足式(7) 所示的比例关系^[4]

$$I_{ii} \propto N_i^{\mathrm{E}} A_{ii} \omega_{ii} = N_1^{\mathrm{E}} A_{ii} \omega_{ii} \,\mathrm{e}^{-\Delta E_{ii}/kT} \tag{7}$$

式中,*I*_{ii}是指由激发态的 *E*_i 跃迁到基态的 *G*_i 所辐射的 荧光强度,ω_{ii}是该辐射的角频率.在荧光光强的检测中, 通常取多次测量的平均值作为最终的检测结果,所以可 以忽略上式的角频率 ω_{ii}.如果每次激励光的强度和激 励时间都相同,则当激励光撤销之后,激发态上的总电 子数是只与温度有关,且由于温度的不同造成激发态能 级系统中电子在各子能级的分布情况不同,从而导致荧 光光谱中各波长成分强度比值的不同.

选取两条荧光谱线,对其荧光强度进行比较得

$$R = \frac{I_{ji}}{I_{lk}} = \frac{N_{j}^{E}A_{ji}}{N_{l}^{E}A_{lk}} = \frac{A_{ji}}{A_{lk}} e^{-\Delta E_{g}/kT} = \frac{\tau_{lk}}{\tau_{ji}} e^{-\Delta E_{g}/kT}$$
(8)

式(8)给出了任意两条谱线之间荧光分支比的表达式, 式中的 τ_i和 τ_k是对应能级固有自发辐射能级寿命.

2 实验

2.1 实验材料制备

选用共沉淀法合成的 Y(P,V)O₄:Eu³⁺荧光粉为实验材料,配制过程如下^[14]

1)将纯度为分析纯的 Y₂O₃、Eu₂O₃、V₂O₅ 按化学计量比放入玛瑙研钵中进行充分研磨,而后将混合粉末溶解于盐酸配成溶液,并加热至 70~80℃恒温;

2)将分析纯 H₂O₂ 和(NH₄)₂ HPO₄ 配制成的沉淀 剂,加入分析纯 NH₃・H₂O 作为 pH 值调节剂,将 pH 值控制在 7.0~8.0 之间;

3)在搅拌条件下将沉淀剂缓慢滴入第一步配制的 溶液中即可得到乳黄色沉淀物;

4)用去离子水多次洗涤沉淀物,过滤分离后在 130℃烘干12h;

5)将烘干后的沉淀物再经过 1000℃高温灼烧 2 h 即可获得纯白色的 Y(P,V)O₄:Eu³⁺荧光粉.

常温下采用中心波长为 395 nm 的 LED 光对 Y(P,V)O₄: Eu³⁺进行激励,测得 Y(P,V)O₄: Eu³⁺荧 光粉的荧光光谱如图 2.



图 2 395 nm LED 光激励下 Y(P,V)O₄: Eu³⁺荧光粉光谱 Fig. 2 The spectrum of Y(P,V)O₄: Eu³⁺ be excited by 395 nm

2.2 测试光路

实验光路如图 3,滤光片 1 是一片 45 度紫光高反红 光高透的滤光片, LED 发出的中心波长为 395 nm的激 励光经滤光片 1 反射后由聚光透镜聚焦在光纤端面上 并耦合进光纤内. 激励光通过光纤传导到荧光粉上激励 荧光粉发射荧光. 荧光由同一条光纤导出, 经过聚光透 镜后呈近平行光出射, 经过滤光片 1 和滤光片 2 后入射 到探测器上. 滤光片 2 是一片垂直紫光高反红光高透滤 光片,用于隔离由于 LED 发光非单向性所造成的紫光 泄漏(透过滤光片 1). 探测器包括用于观测荧光光谱及 强度的可见光光谱分析仪和用于探测荧光寿命的荧光 寿命检测仪.



图 3 光路系统示意图 Fig. 3 Schematic diagram of light path system

2.3 测试设备

本文所用到的实验设备包括:由天津市拓普仪器有限公司生产的可见光光谱仪、由合肥低温电子研究所生产的氦制冷机、由中国计量院生产的恒温油槽、由福州 英诺电子科技有限公司提供的荧光寿命自动检测系统. 可见光光谱仪扫描波长范围为:200~660 nm,最小分辨 率达到 0.02 nm,用于检测荧光光谱和不同波长的荧光 强度.氦制冷机可将样品冷却到 100 K 以下,恒温油槽 可将样品加热到 510 K 以上,两者用于给荧光粉形成不 同的环境温度,荧光寿命自动检测系统可以实时测量荧 光材料所处的环境温度,并检测荧光材料的荧光寿命变 化情况.

3 实验结果分析

通过测试光路对光波长的筛选,本文实际检测了 Y (P,V)O₄: Eu³⁺荧光粉在 615 nm 附近的两个荧光发射 峰的荧光特性随温度的变化情况,它们的中心波长分别 为 610 nm 和 615 nm,两峰所对应的激发态子能级能级 差为 2×10^{-8} cm⁻¹.

3.1 荧光寿命

荧光寿命随温度的变化情况如图 4,随着温度的下降,荧光寿命变长,且其变化速率也随着温度的下降而 趋缓,当温度下降到 100 K 左右的时,荧光寿命几乎 不再变化^[4,17],这与理论推导结果一致.随着温度的上



- 图 4 Y(P,V)O4: Eu3+荧光粉的荧光寿命随温度变化情况
- Fig. 4 The fluorescence lifetime of $Y(P,V)O_4$: Eu^{3+} changes with temperature

升,荧光寿命变短,从图中可以明显地看出寿命的变化 速率随着温度的进一步上升也逐渐变缓,在本实验温 度范围内还没有测到高温区的稳定点,但从图中曲线的变化趋势,可推知在高温侧荧光寿命逐渐趋于一个稳定值^[4,18].

从图 4 还可得到,在150~450 K温度区间是 Y(P,V)O₄: Eu³⁺荧光粉的荧光寿命随温度变化较快 的区间,即Y(P,V)O₄: Eu³⁺荧光寿命的温度敏感区. 对于不同的荧光材料,由于其能级结构及各能级固有 寿命的不同(即 $\Delta E_{ji} \partial_{\tau_{ji}}$ 的不同),温度敏感区也有较 大的差异.在设计荧光寿命式温度传感器时,根据式 (5)选取合适的材料,使其温度敏感区作为测温区间有 利于提高温度传感器的灵敏度和测温准确度.

参考文献[3]对多种荧光材料的荧光寿命-温度曲 线进行了测量,其实验结果能够很好地支持本文的上 述结论.

3.2 荧光强度

图 5 为 Y(P,V)O₄ : Eu³⁺ 在不同温度下的荧光光 谱.图 6 给出了 610 nm 和 615 nm 荧光强度及两者的 强度和随温度的变化情况.从图中可以看出,随着温度 的升高,两个峰的强度及其强度和都出现了先上升后 下降的现象,这是由于在温度比较低的情况下,基质与









稀土离子之间的能量传递效率较低^[14],随着温度的上 升传递效率逐渐升高,使荧光强度增强.当温度达到 350 K 左右,两个峰的峰值强度开始出现下降,这是由 于温度的进一步升高较大程度提升了非辐射跃迁发生 的几率^[10-11],致使光强减弱.当温度继续上升,非辐射 跃迁将会占据主导,这时候将会出现荧光猝灭的现象 (以上讨论均未改变激励光强度).该结论与理论分析 相符合.

3.3 荧光强度比(荧光分支比)

从图 5 中还可以看出两个峰的峰值强度变化幅值 有所不同.

根据 Eu³⁺的能级结构,610 nm 荧光对应的上能级 能量高于 615 nm 荧光所对应的上能级能量.当温度下 降时,由于玻尔兹曼分布规律的影响,使更多的粒子分 布在 615 nm 所对应的上能级上,这将使 615 nm 荧光 成分在总荧光中的比例增加,从而导致两个荧光成分 峰值强度比值的下降^[15].另外,从图 5 中还可以看出, 随着温度的下降,两个峰的宽度都明显变窄;这是由于 温度的下降,降低了分子的振动,使由多普勒效应产生 的谱宽增加效应降低导致的^[16].

图 7 给出了中心波长为 610 nm 和 615 nm 的荧光 的强度比值随温度的变化情况. 从图 7 可以看出,随着 温度的下降中心波长为 610 nm 的荧光成分在荧光中 所占的比例随着温度的下降而下降,这与理论推导的 结果相符合.





4 结论

本文采用典型稀土离子的二能级模型,根据玻尔 兹曼热平衡分布规律推导出稀土发光荧光寿命、荧光 强度及荧光分支比随温度的变化公式.设计实验,检测 在 95~510 K 温度范围内,Y(P,V)O₄ : Eu³⁺荧光粉 的荧光寿命、荧光强度及荧光分支比的变化情况.通过 对实验数据的分析,发现实际测量结果与理论分析结 果相符,即,Y(P,V)O₄ : Eu³⁺荧光粉的荧光强度将随 温度的下降而减弱,中心波长 610 nm 与 615 nm 荧光 成分的荧光分支比将随温度的下降而减小,荧光寿命 将随温度的下降而增长,在温度低于100 K之后荧光 寿命将趋于一个稳定值,该稳定值即为激发态最低能 态的寿命值.

同时,我们发现在不同温度下荧光寿命随温度变 化的速率是不一样的,在曲线的两端变化较缓慢而在 曲线的中部变化较快.根据理论推导的结果,对于不同 的荧光材料,变化较快的温度区间是不同的,这可以指 导在设计荧光寿命式温度传感器的时候,应根据不同 的测温区间选取最合适的荧光材料,提高温度测量的 灵敏度和精确度.

参考文献

- [1] HUANG Jing, HUANG Yan-tang, WU Tian-jiao, et al. High efficiency white luminescence in Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ tridoped oxyfluoride glass ceramic microsphere pumped by 976nm laser[J]. Journal of Luminescence, 2015, 157(1): 215 -219.
- [2] GRATTAN K T V, ZHANG Z Y. Fiber optic fluorescence thermometry[M]. Springer, Berlin, 2009.
- [3] YANG Dian-lai, LIN Hai, HOU Yan-yan, et al. Calculation of optical parameters and investigation of luminescence spectra in Sm³⁺ doped borate glasses[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(1): 86-89.
 杨殿来,林海,侯嫣嫣,等.Sm³⁺掺杂稀土硼酸盐玻璃的光谱 参量计算和荧光光谱分析[J].光谱学与光谱分析, 2006, 26 (1):86-89.
- [4] COLLIONS S F, BAXTER G W, WADE S A, et al. Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(9): 4649-4654.
- [5] ZHANG Yue-fang, YE Lin-hua, QIU Yan-qing. Cr³⁺ : YAG fiber-optic temperature sensor based on fluorescence lifetime measurement[J]. Journal of Sensing Technology, 2004, 17 (4): 668-671.
- [6] WADE S A, COLLINS S F, BAXTER G W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(8): 4743-4756.
- [7] SUN T, ZHANG Z Y, GRATTAN K T V, et al. Intrinsic doped fiber fluorescence-lifetime based high temperature alarm sensor[J]. Sensors and Actuators A Physical, 1999, 76(1): 67-71.
- [8] WADE S A, FORSYTH D I, GRATTAN K T V, et al. Fiber optic sensor for dual measurement of temperature and strain using a combined fluorescence lifetime decay and fiber Bragg grating technique [J]. Review of Scientific Instruments, 2001, 72(8): 3186-3190.
- [9] PENG Xiao-jun, YANG Zhi-gang, WANG Jing-yun, et al. Fluorescence radiometry and fluorescence lifetime imaging: using a single molecular sensor for dual mode imaging of cellular viscosity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(17): 6626-6635.
- [10] BESSELL E M, CATTERALL M. The regression of tumors of the head and neck treated with neutrons[J]. International Journal of Radiation Oncology Biology Physics, 1983, 9 (6): 799-807.
- [11] DU Xin-chao, HE Zheng-quan, LIN Xiao, et al. Low-cost robust polymer optical fiber temperature sensor based on FIR method for in situ measurement[J]. Acta Photonica Sinica, 2015, 44(4): 406003.

杜新超, 贺正权, 林霄, 等. 基于荧光强度比值法可用于现场测量的低成本聚合物光纤温度传感器[J]. 光子学报, 2015, **44**(4): 406003.

[12] LIU Jie, ZHANG Yan, LI Jia-ze, et al. Relationship between intensity of laser induced fluorescence and oil temperature[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2000, 20(5): 636-638.
刘杰,张雁,李家泽,等.激光诱导荧光强度与被测样品温

度的关系[J].北京理工大学学报,2000,**20**(5):636-638.

[13] YE Lin-hua, ZHANG Jin-feng, ZHOU Xiao-fen, et al. Characteristics of Cr³⁺: YAG single crystal optical fiber for fluorescence temperature sensor[J]. Acta Photonica Sinica, 2008, 37(Sup2): 114-117.

叶林华,张金风,周小芬,等. 荧光温度传感用 Cr³⁺:YAG 单晶光纤特性研究[J]. 光子学报,2008,**37**(Sup2):114-117.

LAI Hua-sheng, CHEN Bao-jiu, XU Wu, et al. Synthesis and luminous characteristics of Y(P,V)O₄ : Eu³⁺ phosphors for PDP[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25 (12): 1929-1932.

赖华生,陈宝玖,许武,等. 钒磷酸钇铕 PDP 用荧光粉的合

成及其发光特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25 (12):1929-1932.

- [15] WANG Di, MENG Xiang-yu, ZHAO Jia-wei, et al. Luminescence concentration quenching and thermal stability of Ca₉Al(PO₄)₇: Eu²⁺[J]. Acta Photonica Sinica, 2015, 44(5): 516002.
 王迪, 孟祥雨, 赵嘉伟, 等. Ca₉Al(PO₄)₇: Eu²⁺的发光、浓
- [16] YASUHIRO M, KOHTA S, TAKAHIKO M, et al. Timebetween-photons method for measuring fluorescence lifetimes [J]. Optical Review, 2013, 20(1): 1-6.

度猝灭及温度稳定性[J]. 光子学报, 2015, 44(5):516002.

- [17] WALL W A, KARPICK J T, DIBARTOLO B. Temperature de-pendence of the vibronic spectrum and fluorescence lifetime of YAG: Cr3 + [J]. Journal of Physics C Solid State Physics, 1971, 4(18): 3258-3264.
- [18] PARK W B, DINGH S P, SOHN K S. Discovery of a phosphor for light emitting diode applications and its structural determination, Ba(Si, Al)₅(O, N)₈ : Eu²⁺ [J]. Journal of American Chemical Society, 2014, **136**(6): 2363-2372.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (Nos. 61177072,51177016)