

绿色荧光粉 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 的制备及发光性能研究

樊彬¹, 刘军², 戚世梅³, 赵文玉^{1*}

1. 内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010

2. 河南电池研究院, 河南 新乡 453000

3. 新乡市质量技术监督检验测试中心, 河南 新乡 453000

摘要 稀土掺杂 LaGaO_3 荧光粉因具有优良的发光性能、高的显色性和稳定性等优点而适合应用于场发射显示和 LED 器件中, 其中, $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 发光强度和色纯度高于商用 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 荧光粉。通过共掺 Sn^{4+} 提高 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的发光性能使其更好地应用在白光 LED 中; 利用高温固相法制备一系列 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 绿色荧光粉, 并通过 XRD 和光致发光光谱分别对样品的晶体结构和发光性能进行表征。结果表明: 掺杂 Tb^{3+} 和 Sn^{4+} 分别取代 La^{3+} 和 Ga^{3+} 进入到基质 LaGaO_3 的晶体结构中, 并未出现其他杂相, 形成纯相的荧光粉。样品的激发光谱均由位于 231, 257 和 274 nm 处的宽峰和位于 300~500 nm 锐利峰组成, 其中, 231 和 274 nm 分别对应于 Tb^{3+} 的 $4f-5d$ 自旋允许跃迁 ($\text{LS}, {}^7F_6 \rightarrow {}^7D_J, \Delta S=0$) 和自旋禁戒跃迁 (${}^7F_6 \rightarrow {}^9D_J, \Delta S=1$); 257 nm 归因于基质中 GaO_6 基团自激活光学中心的跃迁; 300~500 nm 锐利峰归因于 Tb^{3+} 的 $f-f$ 特征激发跃迁, 如 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_6, {}^5H_7, {}^5L_6, {}^5L_9, {}^5L_{10}, {}^5G_9$ 和 5D_4 。相对于 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$, 共掺 Sn^{4+} 主要提高 Tb^{3+} 的 $4f-4f$ 特征激发跃迁强度, 主激发峰由 Tb^{3+} 的 $f-d$ 跃迁变为 $f-f$ 跃迁。在 380 nm 光激发下, 样品 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 的发射光谱均由 Tb^{3+} 的特征跃迁 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (487 和 493 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (545 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (584 和 589 nm) 和 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (622 nm) 组成, 其中, 以 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁为主。样品 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 的 CIE 色坐标分别位于绿色区域 (0.287 4, 0.545 9) 和 (0.279 7, 0.576 1); 荧光寿命分别为 1.63 和 1.38 ms; 色纯度分别为 54.81% 和 62.67%。共掺 Sn^{4+} 不仅没有影响发射峰的位置, 而且提高了发射强度 (提高近一倍), 改变样品的浓度猝灭机理, 由双极子-双极子 ($d-d$) 相互作用转变为双极子-四极子 ($d-q$) 相互作用。 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 中 Tb^{3+} 的最佳掺杂量分别为 0.05 和 0.07; Sn^{4+} 的最佳掺杂量为 0.03, 说明 Sn^{4+} 共掺提高 Tb^{3+} 的最佳掺杂量, 有利于发光强度的提高。样品 $\text{LaGaO}_3 : 0.05\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{LaGaO}_3 : 0.07\text{Tb}^{3+}, 0.03\text{Sn}^{4+}$ 的光视效能 (LER) 分别为 464 和 485 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$; 内量子效率分别为 21.8% 和 39.2%。随着温度的升高, 由于热猝灭, 样品 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 的发光强度逐渐下降; 但在 140 °C 时, 发光强度仍可保持 70% 以上; 通过 Arrhenius 公式计算, 热活化能 ΔE 为 0.169 0 eV, 说明样品具有良好的稳定性。结果表明: $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 可作为绿色荧光粉实际应用于 UV 激发的白光 LED 器件中。

关键词 绿色荧光粉; 光致发光; $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0065-06

引言

目前, 白光 LED 发光二极管已经逐渐取代传统的白炽灯和荧光灯成为下一代光源。通过三基色 LED 芯片、蓝光芯片激发黄色荧光粉 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$) 或 UV-LED 芯片激发

三基色荧光粉均可实现白光。相对于前两者, UV-LED 芯片激发三基色荧光粉具有显色性高, 色温低, 价格较低等优点而被商用化^[1]。作为三基色荧光粉中的一员——绿色荧光粉, 其发光性能和稳定性也倍显重要。常用的绿色发光中心主要有 $\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 和 Tb^{3+} , 基质主要有硫化物、铝酸盐、磷酸盐、硼酸盐以及硅酸盐等。例如, $\text{MN}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$

收稿日期: 2018-11-16, 修订日期: 2019-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51474133)资助

作者简介: 樊彬, 1982 年生, 内蒙古科技大学化学与化工学院讲师

e-mail: fb8726@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zhaowenyu2011@hotmail.com

($M = \text{Ba, Sr, Ca}$; $N = \text{Al, Ga, In}$), $\text{MSrAl}_3\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Y, La, Gd}$), $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14} : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{Sr}_2\text{MgB}_2\text{O}_6 : \text{Tb}^{3+}$, Li^+ 和 $\text{M}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ba, Sr, Ca}$) 等。相对于其他荧光粉, 稀土掺杂 MNO_3 ($M = \text{Y, La, Lu}$; $N = \text{Al, Ga, In}$) 荧光粉具有稳定性高, 发光性能好, 显色性好, 猝灭温度高, 无毒无污染等优点^[2-3], 其中, $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 由于 Tb^{3+} 自身的特征 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3 \sim 6$) 跃迁发射而呈现绿光, 荧光寿命仅为 1.55 ms, 阴极射线发光强度明显高于商用 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 荧光粉。然而, $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 的光致发光强度偏低。为了扩大 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉在白光 LED 中应用, 需要进一步提高其发光强度。Samuel 通过 Bi^{3+} 对 Tb^{3+} 的敏化作用可以提高 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的发光强度, 但提高幅度不是很明显^[3]。研究发现, 通过共掺 Sn^{4+} 可以明显提高 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 的发光强度, 更有利于 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 荧光粉在 UV-LED 器件中的应用。因此, 采用高温固相法制备 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 绿色荧光粉, 重点研究其发光性能、最佳的掺杂量、浓度猝灭机理、内量子效率以及热猝灭等。

1 实验部分

1.1 样品制备

以分析纯的 Ga_2O_3 , SnO_2 , 99.99% 的 La_2O_3 和 Tb_4O_7 为原料, 利用高温固相法制备绿色荧光粉 $\text{La}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}\text{O}_3 : x\text{Tb}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ ($0.005 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.05$)。按化学计量比称取相应的原料放入玛瑙研钵中, 充分研磨后装入刚玉坩埚中, 压实, 加盖置于箱式炉中, 在 1300°C 煅烧 4 h, 冷却、研磨、过筛、清洗、干燥后即得所需样品。

1.2 性能表征

采用日本理学公司的 D/max-III B 型 X-射线衍射仪 (XRD) 对样品的物相进行测试, 其中, Cu 靶 $K\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 管电压和电流分别为 35 kV 和 60 mA。利用岛津 RF-5301PC 荧光光谱仪对样品的发光性能进行测试, 光源为氙灯。样品温度相关的发光性质在自制的加热控制器下进行的, 控制精度为 $\pm 0.1^\circ$ 。利用奥林巴斯 Olympus 显微镜 BX53M 拍摄样品的荧光照片, 激发波长为 380 nm。利用爱丁堡 FLS980 荧光稳态瞬态光谱仪对样品的荧光寿命进行测试 (寿命测量光源: 100 W 微秒脉冲氙灯)。利用滨松 QY C11347 绝对量子效率测试仪样品的内量子效率 (光源: 100 W 氙灯)。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为样品 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$, $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 和 LaGaO_3 的 XRD 图。由图 1 可见, 样品的衍射峰位置均与正交晶系中 LaGaO_3 标准卡 (PDF No. 24-1102) 的衍射峰位置接近, 说明 Tb^{3+} 和 Sn^{4+} 分别取代 La^{3+} 和 Ga^{3+} 后均进入到 LaGaO_3 的晶格中, 并没有影响其晶体结构, 未生成其他杂相。值得注意的是: 随着 Tb^{3+} 和 Sn^{4+} 比例的增加, 样品的衍

射峰先向高角度偏移后向低角度偏移。根据 Bragg 方程: $2d\sin\theta = n\lambda$, 其中, n : 衍射指数, 一般取 1; λ : X 射线的波长, nm; d : 晶面间距, nm; θ : 入射束与反射面的夹角, ($^\circ$), 当 La^{3+} 被比它半径小的 Tb^{3+} 取代后 (Tb^{3+} 和 La^{3+} 的半径分别为 0.0923 和 0.1032 nm^[3]), 晶胞将会压缩, d 减小, θ 增大, 衍射峰向高角度方向移动; 同样, 当 Ga^{3+} 被比它半径大的 Sn^{4+} 取代后 (Sn^{4+} 和 Ga^{3+} 的半径分别为 0.071 和 0.062 nm), 晶胞将会膨胀, d 增大, θ 减小, 衍射峰向低角度方向移动。总之, 在本实验的掺杂浓度范围内, 样品的物相均为单一相。

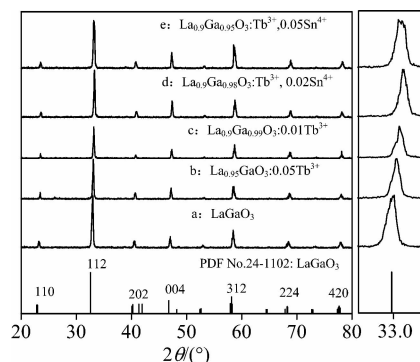


图 1 样品 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$, $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 和 LaGaO_3 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$, $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$, and LaGaO_3

2.2 发光性能分析

图 2 为样品 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 的激发光谱, 监控波长为 545 nm。由图 2 看出, 样品的激发光谱均由位于 231, 257 和 274 nm 处的宽峰和位于 300~500 nm 之间的锐利峰组成。其中, 231 和 274 nm 激发带分别对应于 Tb^{3+} 的 $4f-5d$ 自旋允许跃迁 ($\text{LS} : ^7F_6 \rightarrow ^7D_J$, $\Delta S = 0$) 和自旋禁戒跃迁 ($^7F_6 \rightarrow ^9D_J$, $\Delta S = 1$)^[3-4]。257 nm 激发带是由于基质中 GaO_6 基团自激活光学中心的跃迁引起的, 即电荷从 O^{2-} 的 $2p$ 轨道转移到 Ga^{3+} 的空 $4s$ 轨道 ($3d$ 轨道已满)^[3]。305, 318, 342, 354, 370, 380 和 486~492 nm 激发峰分别对

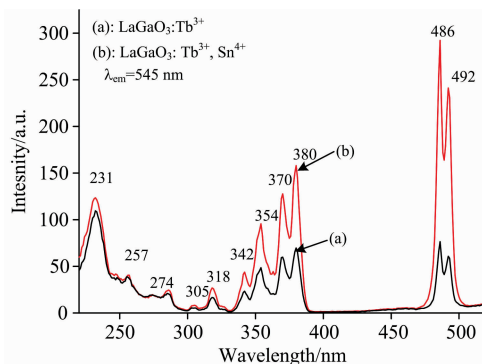


图 2 样品 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ (a) 和 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ (b) 的激发光谱

Fig. 2 Excitation spectra of samples $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ (a) and $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ (b)

应于 Tb^{3+} 的特征激发跃迁 $^7F_6 \rightarrow ^5H_6$, $^7F_6 \rightarrow ^5H_7$, $^7F_6 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$, $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$, $^7F_6 \rightarrow ^5G_9$ 和 $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ [4]。值得注意的是: 共掺 Sn^{4+} 后, 样品的激发强度均有所提高, 特别是 Tb^{3+} 的 $4f-4f$ 特征激发跃迁; 样品的主激发峰由 $f-d$ 的 LS 跃迁变为 $f-f$ 跃迁。由此可见, 样品 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 比 $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ 更适合被 UV-LED 芯片激发。

图 3 为样品 $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ 和 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 在 380 nm 激发下的发射光谱和荧光照片。由图 3 可见, 样品的发射光谱均由 Tb^{3+} 的 $f-f$ 特征跃迁组成, 如 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (487 和 493 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (584 和 589 nm) 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (622 nm), 其主峰为 545 nm。根据图 3 的光谱数据和色坐标公式 [5], $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ 和 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 的 CIE 色坐标分别为 (0.287 4, 0.545 9) 和 (0.279 7, 0.576 1), 位于绿色区域。根据色纯度公式 [6]

$$P_c = \sqrt{\frac{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2}}$$

其中, (x_i, y_i) 为白光中心色坐标 (0.333 3, 0.333 3); (x_d, y_d) 为主波长 545 nm 对应的色坐标 (0.265 8, 0.724 3); (x, y) 为所测样品的色坐标; 计算 $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ 和 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 的色纯度分别为 54.81% 和 62.67%。同时, 对比图 3 中的荧光照片, $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 色纯度的确偏高。共掺 Sn^{4+} 后, 样品的发光位置没有变化, 但发光强度提高近一倍, 这可能是由于 Sn^{4+} 和 Ga^{3+} 价态的不同和半径细微差异导致 Tb^{3+} 非辐射跃迁几率减少造成的。为了进一步说明此原因, 图 4a 和 b 分别给出样品 $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ (a) 和 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ (b) 的荧光衰减曲线。由图 4 可见, 样品的荧光衰减曲线均可用一阶指数方程 $I_t = I_0 \exp(-t/\tau)$ (τ : 荧光衰减寿命; I_0 : 最初发光强度) 进行拟合。拟合结果表明样品 a 和 b 的荧光寿命 τ_a 和 τ_b 分别为 1.63 和 1.38 ms。结合图 3, 相对于 $LaGaO_3 : Tb^{3+}$, 样品 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 的荧光寿命减少, 发光强度增加。由此可见, 共掺 Sn^{4+} 后, 样品中 Tb^{3+} 非辐射跃迁几率减少, 辐射跃迁几率增加; 样品 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 更适合作为绿色发光材料应用于 UV-LED 器件中。

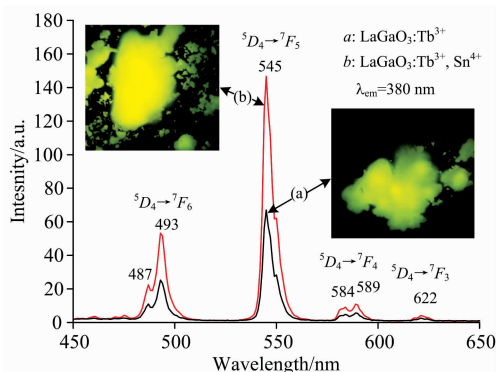


图 3 样品 $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ 和 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 的发射光谱和荧光照片

Fig. 3 Excitation spectra and luminescent photos of samples $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ (a) and $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ (b)

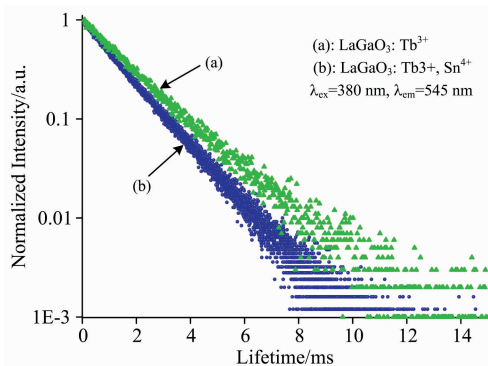


图 4 样品 $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ (a) 和 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ (b) 的荧光衰减曲线

Fig. 4 Luminescence decay curves of $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ (a) and $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ (b)

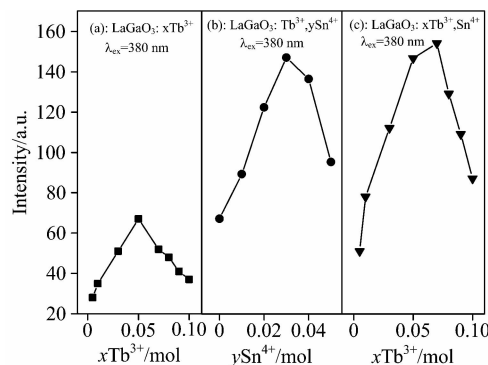


图 5 样品 $LaGaO_3 : xTb^{3+}$ (a), $LaGaO_3 : Tb^{3+}, ySn^{4+}$ (b) 和 $LaGaO_3 : xTb^{3+}, Sn^{4+}$ (c) 发光强度与掺杂浓度 x 和 y 之间的关系 ($0 \leq x \leq 0.10$, $0.005 \leq y \leq 0.05$)

Fig. 5 Relative emission intensities with different concentrations x and y in $LaGaO_3 : xTb^{3+}$ (a) $LaGaO_3 : Tb^{3+}, ySn^{4+}$ (b), and $LaGaO_3 : xTb^{3+}, 0.015Sn^{4+}$ (c) ($0 \leq x \leq 0.10$, $0.005 \leq y \leq 0.05$)

在 LED 荧光粉的应用中, 样品发光强度的高低直接决定其 LED 光效的高低。图 3 说明共掺 Sn^{4+} 提高 $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ 的发光强度, 但最佳的掺杂比例未被研究。众所周知, 掺杂比例也是影响发光强度的重要因素之一。图 5 给出样品 $LaGaO_3 : xTb^{3+}$ (a), $LaGaO_3 : Tb^{3+}, ySn^{4+}$ (b) 和 $LaGaO_3 : xTb^{3+}, Sn^{4+}$ (c) 发光强度与掺杂比例 x 和 y 之间的关系 ($0 \leq x \leq 0.10$, $0.005 \leq y \leq 0.05$)。由图 5 可见, 样品的发光强度随着掺杂比例的增加先增加后降低。其中, 当少量的 Sn^{4+} 取代 Ga^{3+} 有利于减少 Tb^{3+} 取代 La^{3+} 对基质晶格的影响; 过多的 Sn^{4+} 掺杂, 造成基质晶格的畸变, 增加非辐射跃迁的概率, 不利于发光强度的提高。众所周知, 当 Tb^{3+} 浓度低时, 发光中心的数量少, 发光强度低; 当 Tb^{3+} 浓度过高时, $Tb^{3+}-Tb^{3+}$ 之间的距离变小, 发生浓度猝灭效应, 发光强度降低。因此, 样品 $LaGaO_3 : xTb^{3+}$, $LaGaO_3 : Tb^{3+}, ySn^{4+}$ 和 $LaGaO_3 : xTb^{3+}, Sn^{4+}$ 发光强度最佳掺杂量分别为 $x=0.05$, $y=0.03$ 和 $x=0.07$ 。由此可见, 共掺 Sn^{4+} , 样品

中 Tb^{3+} 的最佳掺杂比例增加, 有利于发光强度的提高; $LaGaO_3 : 0.07Tb^{3+}, 0.015Sn^{4+}$ 发光强度最强。光视效能 (LER) 以及内量子效率 η_{QE} 可以进一步计算说明上述现象。光视效能 (LER) 为明视觉的光通量与辐射通量的比值, 即式 (1)^[7]

$$LER = \frac{683 \int_{380}^{780} S(\lambda)V(\lambda)d\lambda}{\int_{380}^{780} S(\lambda)d\lambda} \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1} \quad (1)$$

式(1)中, $S(\lambda)$ 为光功能函数分布, 即荧光粉的光谱; $V(\lambda)$ 为明视觉函数。样品 $LaGaO_3 : 0.05Tb^{3+}$ 和 $LaGaO_3 : 0.07Tb^{3+}, 0.03Sn^{4+}$ 的 LER 分别为 464 和 $485 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。图 6 为样品 $LaGaO_3 : 0.07Tb^{3+}, 0.03Sn^{4+}$ (a) 和 $LaGaO_3 : 0.05Tb^{3+}$ (b) 在 380 nm 激发下的积分球耦合荧光光谱 (参比为 $BaSO_4$ (c))。根据荧光粉的内量子效率 η_{QE} 公式 (2)^[8]

$$\eta_{QE} = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_s} \quad (2)$$

式(2)中, $\int E_R$ 和 $\int E_s$ 分别为参比和样品的反射强度积分; $\int L_s$ 为样品的发射强度积分; 样品 a 和 b 的 η_{QE} 分别为 39.2% 和 21.8%。那么, $LaGaO_3 : 0.07Tb^{3+}, 0.03Sn^{4+}$ 的更适用于 UV-LED 器件中。

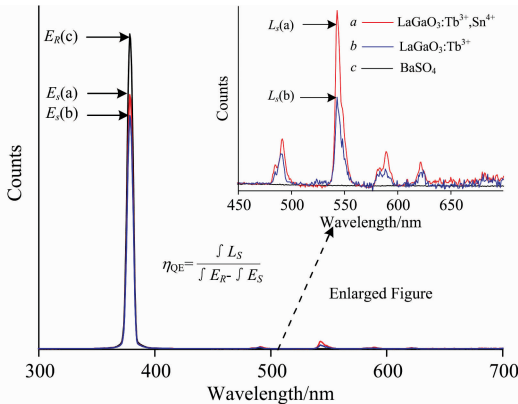


图 6 样品 $LaGaO_3 : 0.07Tb^{3+}, 0.03Sn^{4+}$ (a) 和 $LaGaO_3 : 0.05Tb^{3+}$ (b) 在 380 nm 激发下的积分球耦合荧光光谱参比为 $BaSO_4$ (c), 放大的发射光谱 (内置图)

Fig. 6 Emission spectra of $LaGaO_3 : 0.07Tb^{3+}, 0.03Sn^{4+}$ (a), $LaGaO_3 : 0.05Tb^{3+}$ (b) and white $BaSO_4$ powder as a reference to measure the absorption (c) collected by using an integrating sphere. The inset shows magnification of the emission spectra

引起样品浓度猝灭原因有很多, 根据 Blasse^[4] 的公式

$$R_c = 2[(3V)/(4\pi x_c Z)]^{1/3} \quad (3)$$

式(3)中, V 为基质的晶胞体积, x_c 为最佳掺杂浓度, Z 为每个晶胞中阳离子的数量, R_c 为掺杂离子的临界距离; 当 $R_c < 5 \text{ \AA}$ 时, 能量损失主要以离子之间的相互交叉弛豫为主。反之, 将以多极子的相互作用为主。在样品 $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ 中, $V=244.77 \text{ \AA}^3$, $x_c=0.05$, $Z=2$, 那么, R_c 计算为 16.72

\AA 。同样, 在 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 中 ($x_c=0.07$), R_c 计算为 14.95 \AA 。由此可知, 在 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 中, R_c 的值偏小, 这是由于 Sn^{4+} 共掺杂引起的。 Tb^{3+} 浓度猝灭主要由多极子的相互作用引起。用公式^[4]: $I/x = K[1 + \beta(x)^{\theta/3}]^{-1}$ 进一步说明多极子的相互作用机理。 x 和 I 分别为 Tb^{3+} 猝灭浓度 ($LaGaO_3 : Tb^{3+} : 0.05 \sim 0.1$; $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+} : 0.07 \sim 0.1$) 和发光强度 (545 nm); K 和 β 均为常量; $\theta=6, 8$ 和 10 分别对应于双极子-双极子 ($d-d$), 双极子-四极子 ($d-q$), 四极子-四极子 ($q-q$) 相互作用。两边取对数后, $\lg(I/x)$ 与 $\lg(x)$ 之间的线性关系斜率为 $-\theta/3$ 。如图 7(a, b) 所示, 在 $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ 和 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 中, $\lg(I/x)$ 与 $\lg(x)$ 之间最佳的线性关系斜率分别为 -1.8465 和 -2.5750 , 因此, θ 分别趋近于 6 和 8。说明 Tb^{3+} 之间的 $d-d$ 和 $d-q$ 相互作用是分别导致 $LaGaO_3 : Tb^{3+}$ 和 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 浓度猝灭的主要原因。即 Sn^{4+} 共掺杂导致样品的浓度猝灭机理发生了变化。

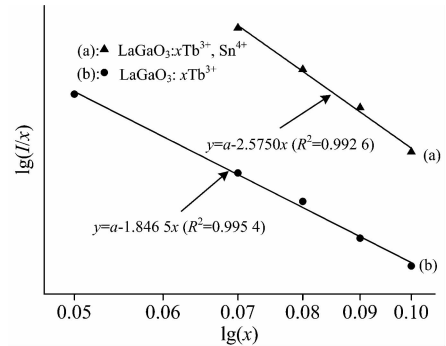


图 7 $\lg(I/x)$ 和 $\lg(x)$ 之间的线性关系

(a): $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$; (b): $LaGaO_3 : Tb^{3+}$

Fig. 7 Fitting linear relationship between $\lg(I/x)$ and $\lg(x)$

(a): $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$; (b): $LaGaO_3 : Tb^{3+}$

众所周知, 热稳定性也是影响荧光粉实际应用的参数之一。图 8 给出不同温度下 ($28 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$) 样品 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 的发光光谱以及发光强度与温度之间的关系图 (内置图 8)。很明显, 不同温度下, 样品的发光光谱均为 Tb^{3+} 的特征发射光组成。不同的是, 随着温度的升高, 样品的发光强度逐渐下降; $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 后下降比较明显。然而, 在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的发光强度下降幅度不超过 30%, 说明样品有一定的热稳定性。样品发光强度的下降是由于热猝灭引起的。发光中心被激发后, 由于热电子-声子的相互作用使其电子通过非辐射跃迁而回到基态, 减少了辐射跃迁的几率。为了进一步证明荧光粉热稳定性, 可以通过 Arrhenian 公式进行计算说明^[9]: $I_0/I_T - 1 = Ae^{(-\Delta E/kT)}$ 。其中, ΔE 为热活化能量, I_0 和 I_T 分别代表初始发光强度和给定温度下的发光强度; k 为波尔兹曼常数 ($8.629 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$)。通过两边取对数的办法, $-\Delta E$ 为 $\ln(I_0/I_T - 1)$ 与 $1/kT$ 之间的线性关系斜率。图 9 给出了 $\ln(I_0/I_T - 1)$ 与 $1/kT$ 之间的线性关系图。由图 9 可见, 热活化能量为 0.1690 eV 。由此可见, 样品 $LaGaO_3 : Tb^{3+}, Sn^{4+}$ 具有良好的抗热猝灭能力和稳定性, 可以实际应用于 LED

器件中。

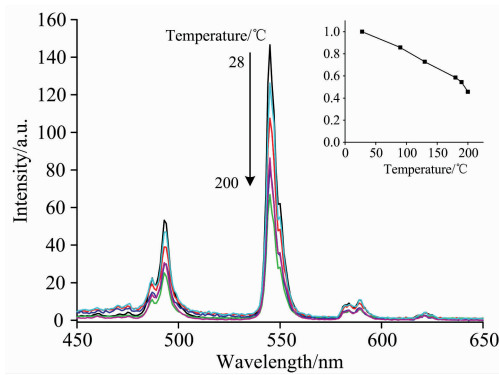


图 8 不同温度下样品 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 的发光广谱以及发光强度与温度之间的关系图 ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$, $28 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 8 PL spectra of $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ phosphor under different temperatures ranging from 28 to $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$). Inset shows the relative emission intensities as a function of temperature

3 结 论

通过高温固相反应制备 $\text{La}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}\text{O}_3 : x\text{Tb}^{3+}, y\text{Sn}^{4+}$ ($0.005 \leq x \leq 0.1, 0 \leq y \leq 0.05$) 绿色荧光粉。 Tb^{3+} 和 Sn^{4+} 分别取代 La^{3+} 和 Ga^{3+} 后进入到基质 LaGaO_3 的晶格中,没有

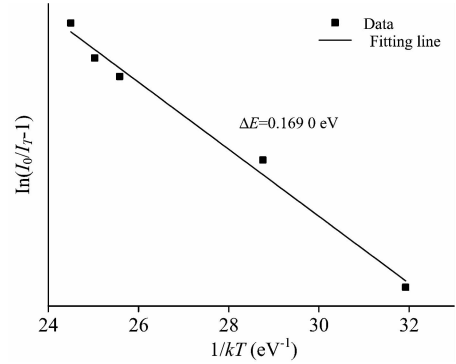


图 9 样品 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 的 $\ln(I_0/I_T - 1)$ 与 $1/kT$ 之间的线性关系

Fig. 9 Plot $\ln(I_0/I_T - 1)$ versus $1/kT$ of $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$

改变晶体结构。共掺 Sn^{4+} 没有影响样品的激发峰和发射峰位置,如发射跃迁 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (487 和 493 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (584 和 589 nm) 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (622 nm), 但 Tb^{3+} 的 $4f-4f$ 特征激发和发射强度明显提高。在样品 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 中, Tb^{3+} 和 Sn^{4+} 的最佳掺杂量分别为 0.07 和 0.03。共掺 Sn^{4+} 提高样品色纯度和内量子效率; 导致样品的浓度猝灭机理发生变化,由 Tb^{3+} 之间的 $d-d$ 相互作用转化为 $d-q$ 相互作用。样品 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 具有一定的热稳定能,其热活化能量为 0.1690 eV。荧光粉 $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ 可作为绿色材料应用于 UV-LED 器件中。

References

- [1] Li Minhong, Wang Lili, Ran Weiguang, et al. Journal of Luminescence, 2017, 184: 143.
- [2] Hyun Kyoung Yang, Ju Hyun Oh, Byung Kee Moon, et al. Ceramics International, 2014, 40(8): 13357.
- [3] Samuel T, Kamal C S, Ravipati S, et al. Optical Materials, 2017, 69: 230.
- [4] Annadurai G, Jayachandiran M, Kennedy S M M, et al. Materials Science and Engineering B, 2016, 208: 47.
- [5] Wang Yang, Zhang Zhanglong, Lu Jiasheng, et al. Journal of Luminescence, 2017, 192: 105.
- [6] Sreena T S, Rao P P, Raj A K V, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 751: 148.
- [7] Zhang Jingjing, Guo Weihong, Xie Bin, et al. Optics and Laser Technology, 2017, 94: 193.
- [8] Mei Lefu, Liu Haikun, Liao Libing, et al. Scientific Reports, 2017, 7: 15171.
- [9] Li Jianming, Zhang Shaoan, Luo Haoming, et al. Optical Materials, 2018, 85: 523.

Preparation and Luminescent Properties of Green Phosphors $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$

FAN Bin¹, LIU Jun², QI Shi-mei³, ZHAO Wen-yu^{1*}

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

2. The Battery Research Institute of Henan, Xinxiang 453000, China

3. Xinxiang County for Quality Technical and Supervision, Xinxiang 453000, China

Abstract Rare earth doped LaGaO_3 phosphors could be suitable for use in field emission display and LED applications, owing to the excellent luminescent properties, high color rendition and stability, et al. The luminescent intensity and color purity of $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ are higher than those of commercial $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ phosphor. In order to expand application in white LED, the luminescent intensity of $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ is enhanced by co-doping Sn^{4+} ions in this paper. A series of green phosphor $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ and $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ were synthesized by high-temperature solid-state method. The crystal structures and luminescent properties were characterized by XRD and photoluminescence spectrum, respectively. The results show that all Tb^{3+} and Sn^{4+} ions preferably substitute for La^{3+} and Ga^{3+} ions, respectively, in the crystal lattice of LaGaO_3 without impurity phases, indicating obtained samples are single phase phosphors. All excitation spectra consist of some broad peaks (231, 257, and 274 nm) and sharp peaks (from 300 to 500 nm). The bands at 231 and 274 nm are assigned to the spin allowed transition ($\text{LS}, {}^7F_6 \rightarrow {}^7D_J, \Delta S=0$) and the spin forbidden transition (${}^7F_6 \rightarrow {}^9D_J, \Delta S=1$) for $4f-5d$ of Tb^{3+} , respectively. The band at 257 nm is assigned to the transition of a self-activated optical center related to octahedral coordinated GaO_6 groups. Some excitation peaks in the range of 300~500 nm are attributed to $f-f$ characteristic transitions of Tb^{3+} , such as ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_6, {}^5H_7, {}^5L_6, {}^5L_9, {}^5L_{10}, {}^5G_9$ and 5D_4 . Compared with $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$, co-doped Sn^{4+} ion can enhance the $4f-4f$ characteristic excitation intensity of Tb^{3+} . The main excitation peak changes from $f-d$ transition of Tb^{3+} to its $f-f$ transition. Under excitation at 308 nm, the emission spectra of $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ and $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ all consist of Tb^{3+} ions characteristic transitions, such as ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (487, 493 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (545 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (584, 589 nm), and ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (622 nm). The strongest emission peak is at 545 nm. The CIE color coordinates of $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ and $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ are (0.287 4, 0.545 9) and (0.279 7, 0.576 1) in green region, respectively. The fluorescence lifetime of $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ and $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ are 1.63 and 1.38 ms, respectively; the color purity values of $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ and $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ are 54.81% and 62.67%, respectively. Co-doped Sn^{4+} ion has no impact on the position of emission peaks, but the emission intensity of Tb^{3+} increases to nearly double. Mechanism of concentration quenching can be changed from dipole-quadrupole ($d-q$) to quadrupole-quadrupole ($q-q$) interactions. The optimum doping concentration of Tb^{3+} is 0.05 and 0.07 in the $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ and $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$, respectively. The optimum Sn^{4+} doping concentration is 0.03. The optimum doping concentration of Tb^{3+} increases by co-doped Sn^{4+} , which is beneficial to improving luminous intensity. The luminous efficacy values of the radiation (LER) of $\text{LaGaO}_3 : 0.05\text{Tb}^{3+}$ and $\text{LaGaO}_3 : 0.07\text{Tb}^{3+}, 0.03\text{Sn}^{4+}$ are 464 and 485 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$, respectively. The internal quantum efficiency values of $\text{LaGaO}_3 : 0.05\text{Tb}^{3+}$ and $\text{LaGaO}_3 : 0.07\text{Tb}^{3+}, 0.03\text{Sn}^{4+}$ are 21.8% and 39.2%, respectively. The emission intensity decreases gradually with the increasing temperature due to the thermal quenching. The emission intensity of the $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ sample remains to be above 70% at 150 °C. According to the Arrhenius equation, the thermal activation energy ΔE for quenching is calculated to be 0.169 0 eV, which indicates that this phosphor has excellent thermal stability. All the results show that the $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$ phosphor is a promising green phosphor for the n-UV excited w-LEDs.

Keywords Green phosphors; Luminescence; $\text{LaGaO}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}$

(Received Nov. 16, 2018; accepted Mar. 20, 2019)

* Corresponding author