

抑制Eu²⁺浓度猝灭以提升稀土荧光粉的发光效率

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/30996.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

抑制Eu²⁺浓度猝灭以提升稀土荧光粉的发光效率。 导读

高效率稀土荧光粉是构建高效LED光源器件的关键。其中，由于稀土Eu²⁺激活荧光粉具有吸收效率高、荧光量子效率高、光谱可调和稳定性好等优点，是光源器件应用的一类理想发光材料。一般来说，Eu²⁺激活发光材料可实现的最高发光效率本质上取决于Eu²⁺的掺杂浓度。高掺杂浓度可以提供高密度的发光中心，收集更多的激发能量，从而提高发光材料的效率。但是，高掺杂浓度也会引发明显的猝灭过程，从而抵消发射增益，最终导致整体发射强度下降。Eu²⁺激活发光材料的最佳掺杂浓度通常被限制在非常低的水平，通常为10⁻³-10⁻² M。因此，浓度猝灭现象也就成为了Eu²⁺激活发光材料实现高效发光所面临的重大挑战。

近日，北京工业大学张新平教授团队联合华南理工大学夏志国教授团队，提出了通过选择具有多种阳离子格位且离子间距较大的基质材料以抑制浓度猝灭的设计策略，从而提高Eu²⁺激活荧光粉的发光效率。在筛选的Rb₃Y(PO₄)₂基质材料中通过控制Eu²⁺占据的阳离子格位抑制了浓度猝灭，实现了高达70%的Eu²⁺离子浓度掺杂，同时，Rb₃Y(PO₄)₂:Eu荧光粉的发光颜色从蓝紫光调控至绿光，其外量子效率从10%提高至41%。该研究工作为研发高效率稀土发光材料提供了新的研究思路。

该研究成果以Suppressed Concentration Quenching and Tunable Photoluminescence in Eu²⁺-Activated Rb₃Y(PO₄)₂ Phosphors for Full-Spectrum Lighting为题在线发表在《Light: Science Applications》。

第一作者为北京工业大学青年教师赵鸣副教授，通讯作者为北京工业大学张新平教授和华南理工大学夏志国教授。

研究背景

稀土发光材料是支撑健康照明、广色域显示、生物医学成像和光通讯与探测等领域的新一代信息光电子功能材料。这类材料通常由无机基质掺杂一种或多种稀土离子组成，利用稀土离子的电子跃迁实现发光。其中，稀土Eu²⁺离子由于其4f-5d的电子跃迁特性，成为稀土发光材料常用的激活剂，可实现具有可调发射的高效发光。然而，浓度猝灭会使得Eu²⁺激活荧光粉发光效率的提升受到了限制。浓度猝灭的物理过程可以描述为激发能量从一个激活剂中心迁移到另一个激活剂中心，并最终迁移到猝灭中心（图1a）。因此，能量迁移的过程主要取决于激活剂所占据晶格位置之间的距离，距离越短，迁移速率和概率越大。此外，当Eu²⁺的掺杂浓度超过一定阈值时，Eu²⁺会因电多级子相互作用而发生共振能量传递，能量传递速率（k）与距离（R）成反比。因此，Eu²⁺离子之间的距离越短，能量从激发能级向猝灭中心迁移和掺杂剂之间的共振能量传递速

率和概率越大，最终导致发光强度下降。提高掺杂浓度会导致 Eu^{2+} 离子之间的距离变短，尤其是在只具有单一阳离子格位且离子间间距较小的基质中（图1b）。当基质具有多种阳离子格位且离子间距较大时（图1c）， Eu^{2+} 易被分隔开，有望降低能量迁移/传递的速率和概率，从而最大限度地降低发光浓度猝灭。

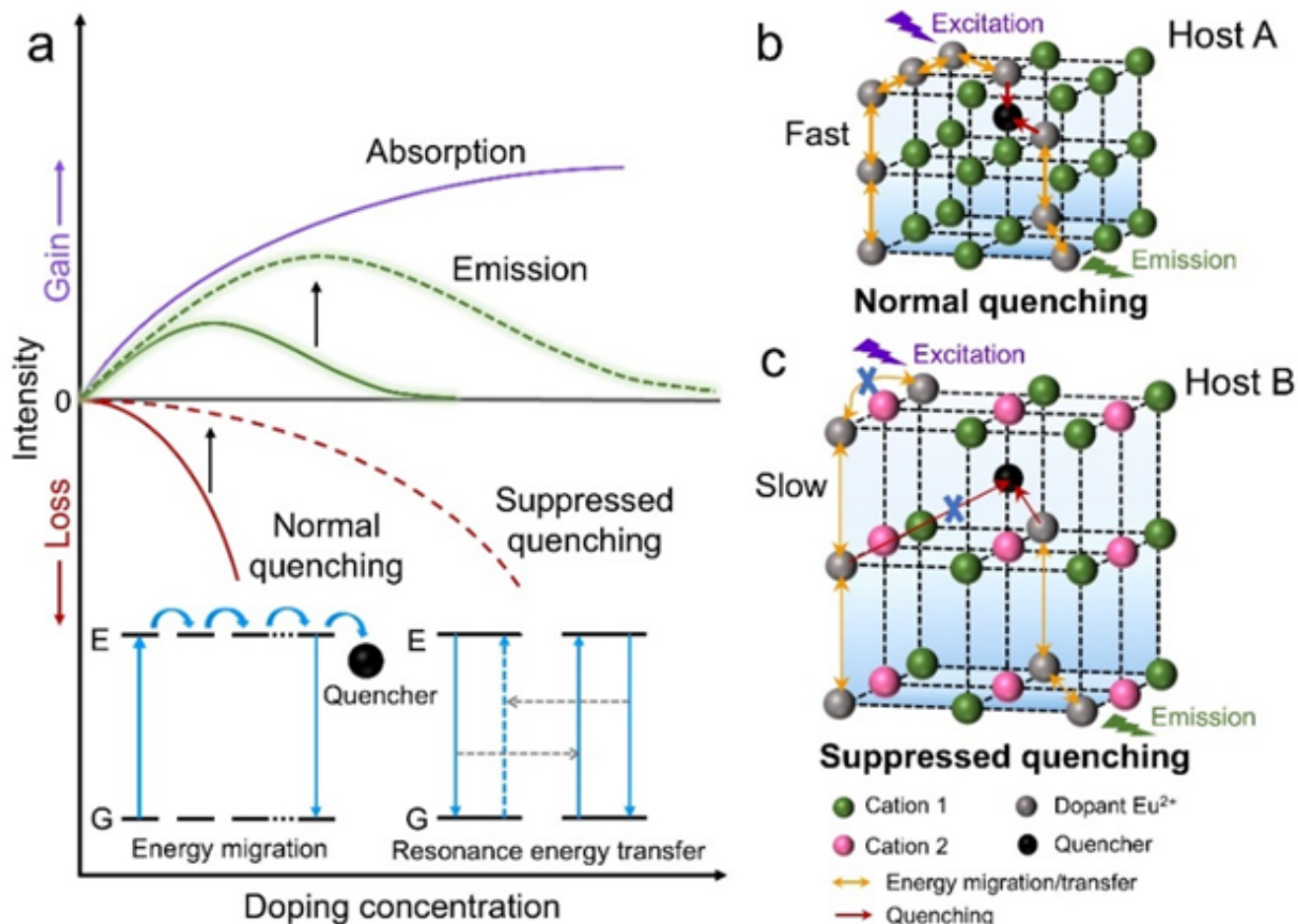


图1. Eu^{2+} 掺杂发光材料的浓度猝灭示意图

创新研究

$\text{Rb}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$ 具有三种阳离子多面体 $[\text{Rb}_1\text{O}_7]$ 、 $[\text{Rb}_2\text{O}_{12}]$ 和 $[\text{YO}_6]$ ，理论上都有可能被掺杂引入的 Eu^{2+} 占据。其中， Rb_1O_7 - Rb_1O_7 和 YO_6 - YO_6 多面体并不直接相连且离子间间距大于5 Å，有可能抑制 Eu^{2+} 的能量迁移/传递，从而抑制浓度猝灭。

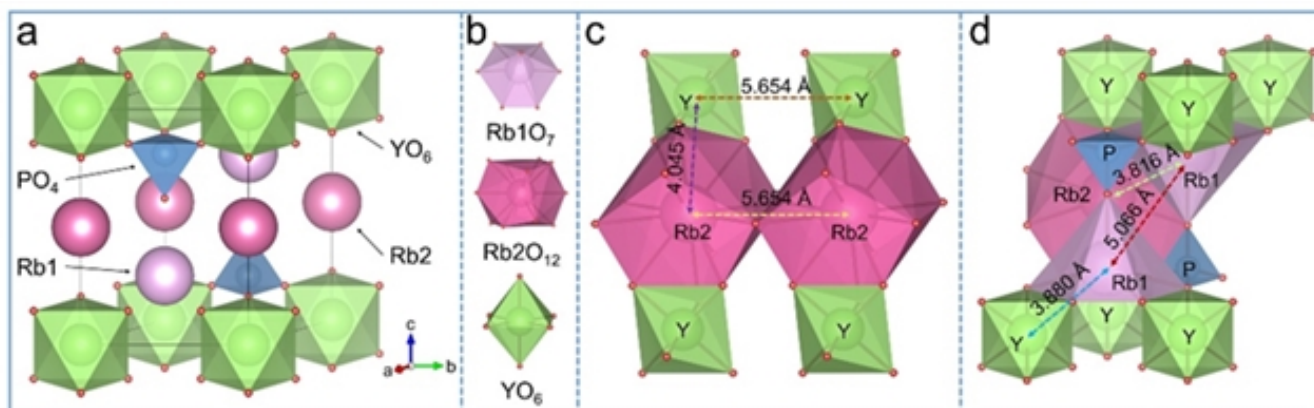


图2. $\text{Rb}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2$ 的结构示意图

低Eu浓度（0.1%-15%）掺杂时， $\text{Rb}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ 荧光粉呈现蓝紫光发射，最佳Eu掺杂浓度为0.8%，外量子效率仅有10%。样品含有大量未被还原的 Eu^{3+} ，主要占据Y格位，其余少量 Eu^{2+} 占据Rb1、Rb2和Y格位。因此， Eu^{2+} 的能量迁移/传递则会发生在 $\text{Eu}(\text{Rb}2)-\text{Eu}(\text{Rb}2)$ 、 $\text{Eu}(\text{Rb}1)-\text{Eu}(\text{Y})$ 、 $\text{Eu}(\text{Rb}1)-\text{Eu}(\text{Rb}2)-\text{Eu}(\text{Rb}1)$ 和 $\text{Eu}(\text{Y})-\text{Eu}(\text{Rb}2)-\text{Eu}(\text{Y})$ 之间，导致快速的浓度猝灭。当继续增加Eu掺杂浓度（20%-100%），更多的 Eu^{3+} 离子会被还原成 Eu^{2+} 离子， Eu^{2+} 仅占据了Rb1和Y格位，样品呈现绿光发射，能量迁移/传递仅存在于 $\text{Eu}(\text{Rb}1)-\text{Eu}(\text{Y})$ 之间。由于 $\text{Eu}(\text{Rb}1)\text{O}_7-\text{Eu}(\text{Rb}1)\text{O}_7$ 和 $\text{Eu}(\text{Y})\text{O}_6-\text{Eu}(\text{Y})\text{O}_6$ 多面体之间并没有直接相连且离子间距较大，能量迁移/传递的概率和速率较低，抑制了浓度猝灭。因此，与低Eu掺杂浓度的样品相比，绿光荧光粉在70%的高Eu浓度时才出现浓度猝灭，且发光强度是蓝紫光荧光粉的五倍，外量子效率高达41%。

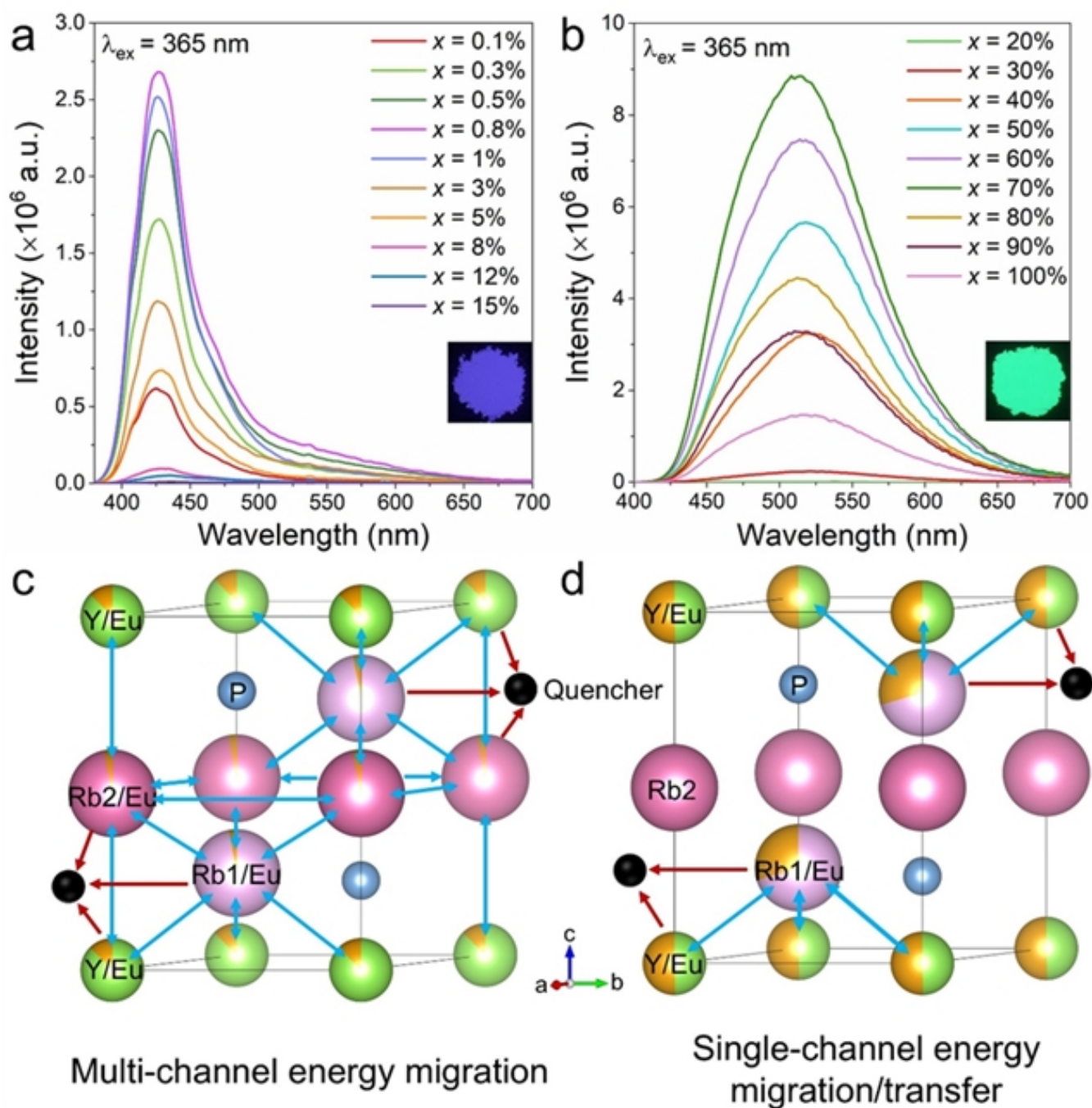


图3. $\text{Rb}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ 荧光粉的发射光谱及浓度猝灭分析

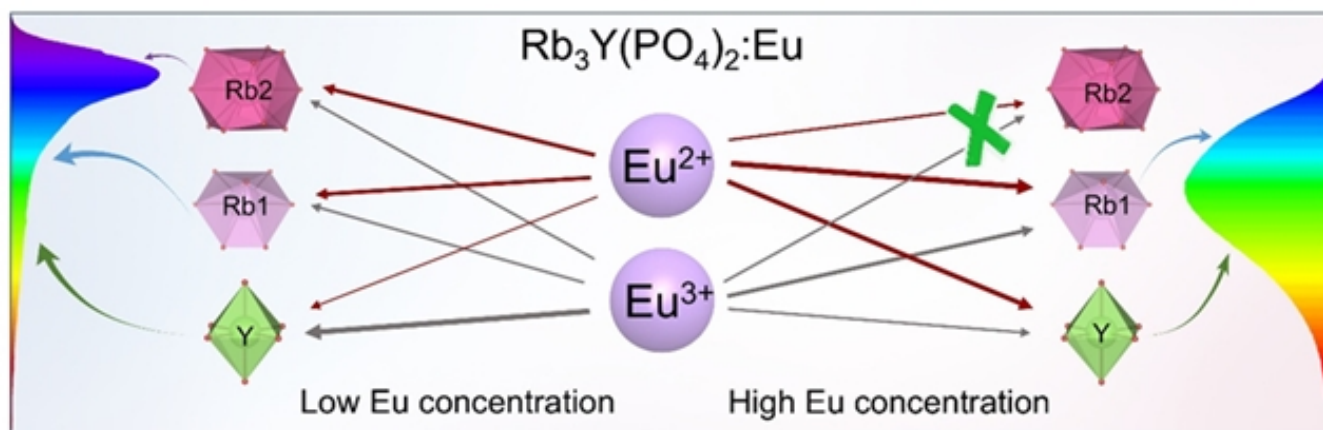


图4. Rb₃Y(PO₄)₂:Eu荧光粉发光机理示意图

基于Rb₃Y(PO₄)₂:Eu荧光粉的双光色特性，蓝紫光发射样品和绿光发射样品可与商业红色荧光粉K₂SiF₆:Mn⁴⁺和近紫外LED芯片（ $\lambda = 375\text{ nm}$ ）封装制成白光LED器件。该白光LED器件的R1-R15均较高，显色指数高达96，表明该系列荧光粉可用于全光谱照明。

总结与展望

本文通过筛选具有多种阳离子格位且离子间距较大的基质材料Rb₃Y(PO₄)₂掺杂稀土Eu²⁺离子，通过控制Eu²⁺占据的阳离子格位以降低能量迁移/传递的概率和速率，从而抑制浓度猝灭，实现了Eu²⁺激活荧光粉的高效发光，所设计的荧光粉在全光谱照明中具有潜在应用。该研究工作表明有针对性地选择合适的基质材料可以抑制浓度猝灭，为研发高效稀土发光材料提供了新的研究思路。（来源：LightScienceApplications微信公众号）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41377-024-01607-x>

特别声明：本文转载仅仅是出于传播信息的需要，并不意味着代表本网站观点或证实其内容的真实性；如其他媒体、网站或个人从本网站转载使用，须保留本网站注明的“来源”，并自负版权等法律责任；作者如果不希望被转载或者联系转载稿费事宜，请与我们联系。

作者：张新平等 来源：《光：科学与应用》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发