

# Synthesis and Photoluminescent Properties of Deep-Red Emission Phosphor $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$

Kai Liu, Ning Zhao, Cailu Wang, Bingyan Qu, Lei Wang\*

Department of Materials Physics, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui

Email: \*leiwang@hfut.edu.cn

Received: Mar. 26<sup>th</sup>, 2020; accepted: Apr. 14<sup>th</sup>, 2020; published: Apr. 21<sup>st</sup>, 2020

## Abstract

$\text{Cr}^{3+}$ -activated aluminate-phosphors  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  with emission in deep-red region are synthesized successfully by high temperature solid-state reaction. Their crystal structure and photoluminescent properties are characterized by XRD, photoluminescence spectroscopy, temperature-dependent emission spectra, etc. The excitation spectra of  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  phosphors monitored at 691 nm, exhibit two broad bands peaked at 405 nm and 562 nm, which are corresponding to  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$  and  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2(^4\text{F})$  transitions of  $\text{Cr}^{3+}$ , respectively. Under the excitation of 562 nm, those phosphors display an intense narrow deep-red emission band centered at 691 nm, which can be attributed to the  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$  transition of  $\text{Cr}^{3+}$  incorporated in the  $\text{AlO}_6$  octahedral sites of  $\text{Al}^{3+}$ . The concentration-dependence lifetime and the concentration quenching mechanism of  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  phosphors are discussed. The thermal stability of  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  and the possible thermal quenching mechanism are discussed as well. It can be observed that the emission intensity of phosphors obtained in this work exhibit a mild decrease to 53% at 150°C comparing with that at 25°C, which is literally better than similar pc-LEDs phosphors,  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  (34.49%) and  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}:\text{Mn}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$  (51%) reported in the literature, indicating that our phosphors have a better thermal stability. Thus, it demonstrates that  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  is a potential deep-red emission phosphor for pc-LEDs and other functional devices.

## Keywords

Deep-Red, Photoluminescence,  $\text{Cr}^{3+}$  Ion, Aluminate

# 深红色发光材料 $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ 的光致发光性能研究

刘开, 赵宁, 王彩路, 屈冰雁, 王雷\*

\*通讯作者。

合肥工业大学材料科学与工程学院 材料物理系, 安徽 合肥  
Email: \*leiwang@hfut.edu.cn

收稿日期: 2020年3月26日; 录用日期: 2020年4月14日; 发布日期: 2020年4月21日

## 摘要

本文采用高温固相法成功制备了新型铝酸盐基深红色发光材料 $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ , 通过XRD、光谱测量以及热衰减测量等系统表征了材料的晶体结构和发光性能。光谱研究表明, 在562 nm激发下, 发光材料呈现强烈的深红色窄发射峰, 峰值为691 nm, 归属于 $\text{Cr}^{3+}$ 在 $\text{AlO}_6$ 八面体格位的 ${}^2\text{E}\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 的辐射跃迁。在691 nm监控下, 材料在405和562 nm有两个强吸收峰, 分别对应于 $\text{Cr}^{3+}$ 的 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ 和 ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ 跃迁。在此基础上, 本文结合物理模型讨论了 $\text{Cr}^{3+}$ 离子的荧光寿命和浓度猝灭机理。在应用方面, 本文详细研究了发光材料的热稳定性能并讨论了其可能的热猝灭机理。测试结果表明, 在150°C时, 材料的发光强度依然保持在25°C时的53%, 优于文献报道的同类pc-LEDs用发光材料 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  (34.49%)及 $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}:\text{Mn}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$  (51%), 由此说明深红色发光材料 $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ 在pc-LEDs等功能器件上具有良好的应用潜力。

## 关键词

深红色, 光致发光,  $\text{Cr}^{3+}$ 离子, 铝酸盐

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

$\text{Cr}^{3+}$ 具有 $3d^3$ 电子构型, 在晶体场中拥有丰富的电子能级, 常用于深红色和近红外发光材料的发光中心。众所周知,  $\text{Cr}^{3+}$ 离子的光致发光性质非常依赖于基质晶格的晶体场强 $\Delta E$ , 比如, 在强晶体场 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中[1],  $\text{Cr}^{3+}$ 会以 ${}^2\text{E}\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 辐射跃迁为主, 其发射为位于深红光区的窄线; 当其占据较弱的晶体场时(如 $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$  [2]),  $\text{Cr}^{3+}$ 以 ${}^4\text{T}_2\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 辐射跃迁为主, 在近红外呈宽发射谱带。 $\text{Cr}^{3+}$ 激活的发光材料在很多领域都有广泛的应用, 例如, 掺杂 $\text{Cr}^{3+}$ 的镓石榴石发光材料在716 nm处具有较高的发光效率, 可应用于植物光照领域[3];  $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 发光材料可被蓝光芯片有效激发, 其发射光谱为峰值位于800 nm处的宽谱带, 可应用于近红外pc-LEDs器件[2]。此外, 在 $\text{Cr}^{3+}$ 掺杂的铝酸盐中,  $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 是一种优异的深红色长余辉发光材料, 可应用于生物组织成像领域[4];  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ 发光材料在695 nm处具有较高的发光效率, 可应用于室内植物照明领域[5];  $\text{Y}_3\text{A}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}:\text{Cr}^{3+}$ 发光材料用以补充w-LEDs所缺少的红光组分, 提高w-LEDs的显色指数[6]。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 发光材料在686 nm处高效发光, 是一种良好的w-LEDs用深红色发光材料[7]。

在上述研究中可以发现,  $\text{Cr}^{3+}$ 只有占据在六配位且键长很短(1.9~2.2 Å)情况下才可以实现高效发光; 而且, 在不同的晶体场下, 其发光波长可以在670~850 nm间变化。鉴于发射峰位于650~700 nm范围内的深红光在高显色白色LEDs器件和室内植物照明LED器件等方面的好应用, 我们拟尝试在符合上述晶体结构特征的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型结构的 $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}$ 中进行掺杂 $\text{Cr}^{3+}$ , 因为该材料中 $\text{Al}^{3+}$ 具有六配位的紧凑局域构型, 可以为 $\text{Cr}^{3+}$ 掺杂提供理想的替代位置。此外, 据我们所知, 关于 $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ 的发光性质和应用等尚未被报道。为此, 本文详细讨论了深红色发光材料 $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ 的合成方法、发光特性、猝灭特性等。在此基础上, 评估了其在pc-LEDs等功能器件上的应用潜力。

## 2. 实验

本文采用高温固相法制备发光材料  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%, 0.5\%, 0.7\%$ )，主要原材料有： $\text{BaCO}_3$  (99.5%)， $\text{ZnO}$  (99.99%)， $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.9%)， $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (99.99%)。根据化学计量比称取上述原料放入玛瑙研钵中，加适量无水乙醇进行研磨，使原材料混合均匀。将混合均匀的粉末放入氧化铝坩埚，移入高温管式炉中，在空气气氛下进行高温煅烧。烧结条件为从室温加热到  $1400^\circ\text{C}$ ，其中  $900^\circ\text{C}$  以下升温速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ， $900^\circ\text{C}$  以上升温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。在  $1400^\circ\text{C}$  保温 4 h，样品随炉冷却至室温后取出粉碎即得所需发光材料。

本文中所有样品的物相分析采用日本理学制造的 D/MAX2500V 型 X 射线衍射仪，测试条件为：旋转靶为 18 KW 台式高频 X 射线发生器，管电压为 40 kV，步长为  $0.02^\circ$ ，所有样品均在常温下测量。使用 GSAS 软件对衍射图谱进行结构精修。样品的光致激发和发射光谱由日立 F-4500 荧光分光光度计测量，激发源为 150 W 汞灯。测量荧光寿命所用的设备为 Edinburgh-FLS 920 稳态/瞬态荧光光谱仪。温度依赖发光光谱 ( $25^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ) 的测量设备是 TAP 高温荧光控制器并结合日立 F-4500 荧光分光光度计测量。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ 发光材料的晶体结构与物相表征

采用无机晶体数据 ICSD#155525 作为精修模型，对  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:0.3\%\text{Cr}^{3+}$  进行 Rietveld 结构精修以确定其相组成(精修软件包为 GSAS [8])。精修结果如图 1 和表 1 所示，精修后的计算值与实验值符合较好，可靠性因子  $R_{wp} = 4.58\%$ ， $R_p = 3.5\%$ ， $\chi^2 = 1.699\%$ ，表明通过高温固相法成功获得纯相。通过高温固相法合成的  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}$  具有六方晶体结构，空间群为  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ，由密堆积的尖晶石基块( $\text{ZnAl}_{10}\text{O}_{16}$ )和一个镜面层( $\text{BaO}$ )所构成，其晶体结构如图 2 所示。 $\text{Al}^{3+}$  离子在晶格中有 4 种配位环境， $\text{Al}(2)$  和  $\text{Al}(3)$  为  $\text{AlO}_4$  四面体结构， $\text{Al}(1)$  和  $\text{Al}(4)$  为稍微畸变的  $\text{AlO}_6$  八面体结构。相比于四配位环境下的  $\text{Cr}^{3+}$  ( $r = 0.73 \text{ \AA}$ ,  $\text{CN} = 4$ ) 与  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0.39 \text{ \AA}$ ,  $\text{CN} = 4$ ) 之间的离子半径差， $\text{Cr}^{3+}$  ( $r = 0.615 \text{ \AA}$ ,  $\text{CN} = 6$ ) 在八面体配位场下与  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0.535 \text{ \AA}$ ,  $\text{CN} = 6$ ) 具有更加接近的离子半径[9]。且  $\text{Cr}^{3+}$  在六配位环境中具有更高的晶体场稳定能[10]。因此， $\text{Cr}^{3+}$  离子在  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}$  晶格中更倾向于占据八面体格位的  $\text{Al}(1)$  和  $\text{Al}(4)$  格点。图 3 是样品  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0\%, 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%, 0.5\%, 0.7\%$ ) 的 XRD 谱图。所有样品的衍射峰与无机晶体数据(ICSD#155525)符合一致，且均未观察到其它杂相的衍射峰，表明通过高温固相法所获得的样品均为纯相。

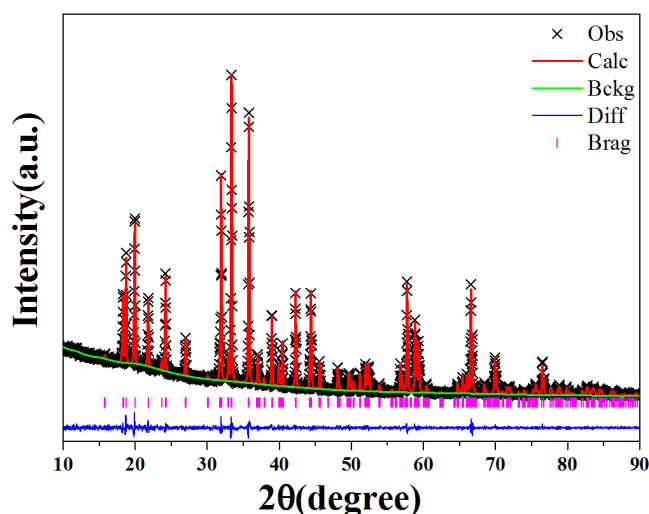
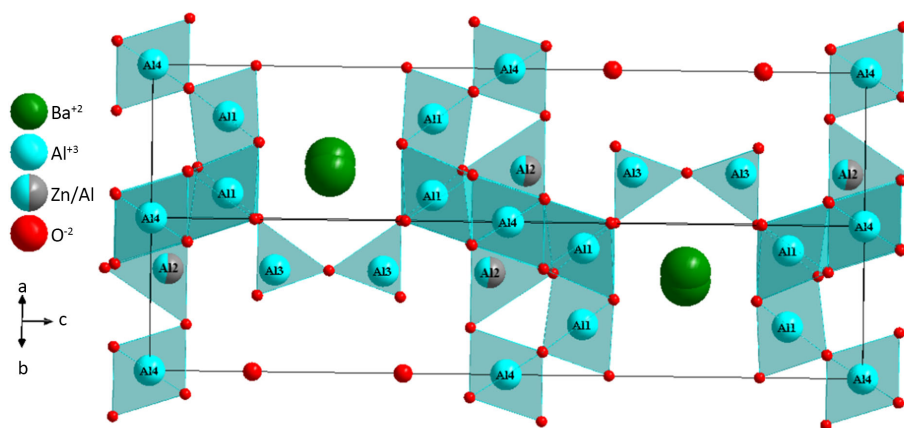


Figure 1. XRD patterns and Rietveld refinements for  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:0.3\%\text{Cr}^{3+}$   
图 1.  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:0.3\%\text{Cr}^{3+}$  的 XRD 图谱及 Rietveld 结构精修

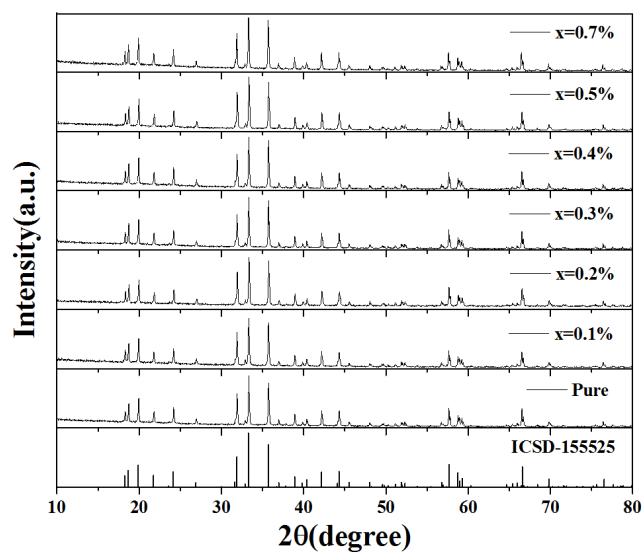
**Table 1.** Crystallographic and Rietveld refinement parameters for  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:0.3\%\text{Cr}^{3+}$   
**表 1.**  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:0.3\%\text{Cr}^{3+}$  的晶格参数和 Rietveld 结构精修数据

晶体学参数	$\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:0.3\%\text{Cr}^{3+}$
Space group	$P6_3/mmc$
Symmetry	Hexagonal
Cell parameters	
$a$ (Å)	5.626132
$b$ (Å)	5.626132
$c$ (Å)	22.649801
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90,90,120
$V$ (Å <sup>3</sup> )	620.890
$R_{wp}$ (%)	4.58
$R_p$ (%)	3.50
$\chi^2$ (%)	1.699



**Figure 2.** Schematic crystal structure of  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}$

**图 2.**  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}$  的晶体结构示意图



**Figure 3.** The XRD patterns of  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$ )

**图 3.**  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$ ) 的 XRD 谱图

### 3.2. 光谱分析

图4为在室温下BaZnAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:0.3%Cr<sup>3+</sup>发光材料的激发和发射光谱图。如图4(a)所示,在691 nm发射监测下,激发光谱在200~630 nm范围存在几个激发带,其峰值分别为230 nm、254 nm、405 nm、562 nm。Cr<sup>3+</sup>离子的光学跃迁可以借助于Tanabe-Sugano能级图来更详细的理解(如图5所示)。Cr<sup>3+</sup>的基态能级为<sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F),根据自旋禁戒选律,Cr<sup>3+</sup>离子的d-d光吸收跃迁有<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F),<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F),<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P)。因此,位于562 nm、405 nm、254 nm的激发峰可以分别归属于电子从基态能级<sup>4</sup>A<sub>2</sub>跃迁到激发态能级<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)、<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F)、<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P),而位于230 nm处的激发峰归属于Cr<sup>3+</sup>~O<sup>2-</sup>电荷迁移跃迁。

图4(b)为在562 nm激发下BaZnAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:0.3%Cr<sup>3+</sup>的发射光谱图。在562 nm激发下,样品呈现强烈的深红色窄发射峰,峰值为691 nm,归属于Cr<sup>3+</sup>在AlO<sub>6</sub>八面体格位的<sup>2</sup>E→<sup>4</sup>A<sub>2</sub>的辐射跃迁。由于<sup>2</sup>E和<sup>2</sup>T<sub>1</sub>能级在八面体晶体场中的分裂和自旋轨道耦合,在665 nm、672 nm、715 nm处存在一些弱发射峰,可归属于斯托克斯和反斯托克斯声子伴线[11]。BaZnAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:0.3%Cr<sup>3+</sup>发光材料的发射光谱半峰宽仅为11 nm,表明样品具有较高的色纯度[12]。

众所周知,Cr<sup>3+</sup>离子的最外层d电子与配位场的相互作用影响能级的劈裂,能级的劈裂大小决定着Cr<sup>3+</sup>离子的发光性质。Cr<sup>3+</sup>离子在配位场中的能级分布可以用Tanabe-Sugano能级图来表示(如图5)。根据图4中<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)和<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F)激发波段的光谱位置,可以计算出Cr<sup>3+</sup>离子在BaZnAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>中的晶体场强度Dq和拉卡参数B的值,公式如下[13]:

$$E(^4T_2(^4F)) = 10Dq \quad (1)$$

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)}{15\left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8\right)} \quad (2)$$

$$\Delta E = E(^4T_1(^4F)) - E(^4T_2(^4F)) \quad (3)$$

根据公式(1)~(3)计算得到的晶体场强度Dq和拉卡参数B分别是1779 cm<sup>-1</sup>,706 cm<sup>-1</sup>,Dq/B的比值约为2.52。这说明Cr<sup>3+</sup>在BaZnAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>中占据较强的AlO<sub>6</sub>八面体配位场环境,这与上述晶体结构分析一致。

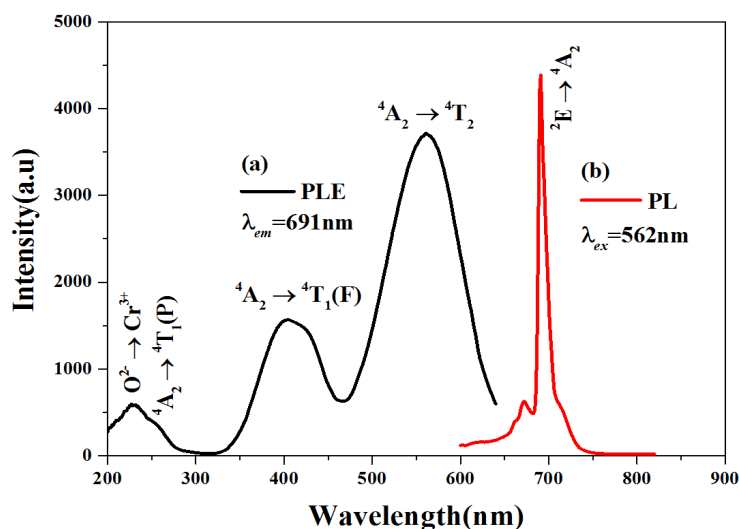


Figure 4. Excitation spectrum (a) and emission spectrum (b) of BaZnAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:0.3%Cr<sup>3+</sup> at room temperature  
图4. 在室温下, BaZnAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:0.3%Cr<sup>3+</sup>的激发光谱(a)和发射光谱(b)

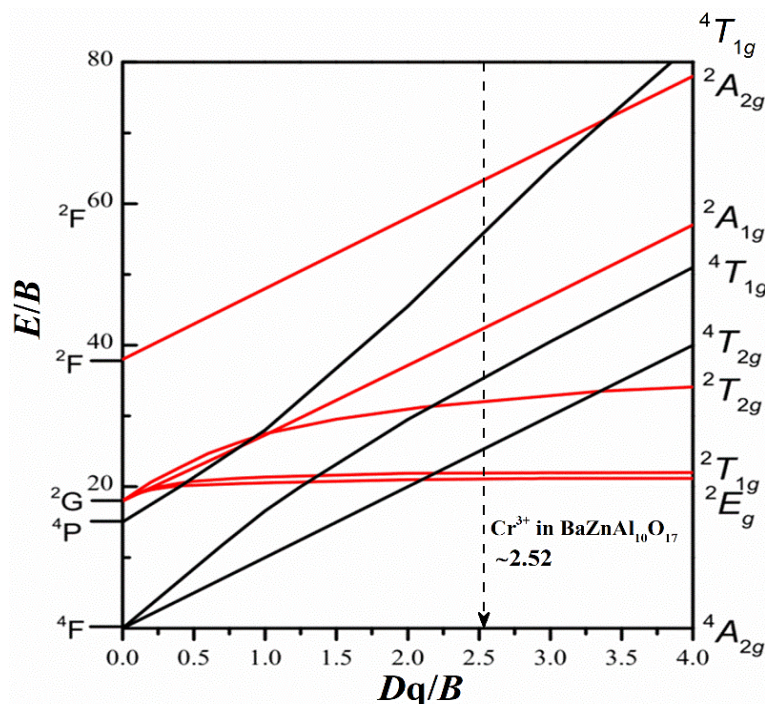


Figure 5. Tanabe-Sugano diagram for  $\text{Cr}^{3+}$  ion in octahedral symmetry [14]  
 图 5.  $\text{Cr}^{3+}$ 在八面体晶体场中的 Tanabe-Sugano 能级图[14]

### 3.3. $\text{Cr}^{3+}$ 离子浓度对 $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ 发光性能的影响

在室温下以 562 nm 为激发光, 测量了  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%, 0.5\%, 0.7\%$ )在 691 nm 发光的衰减曲线, 如图 6 所示。所有衰减曲线可以通过公式(4)拟合到二阶指数衰减模型中[15]:

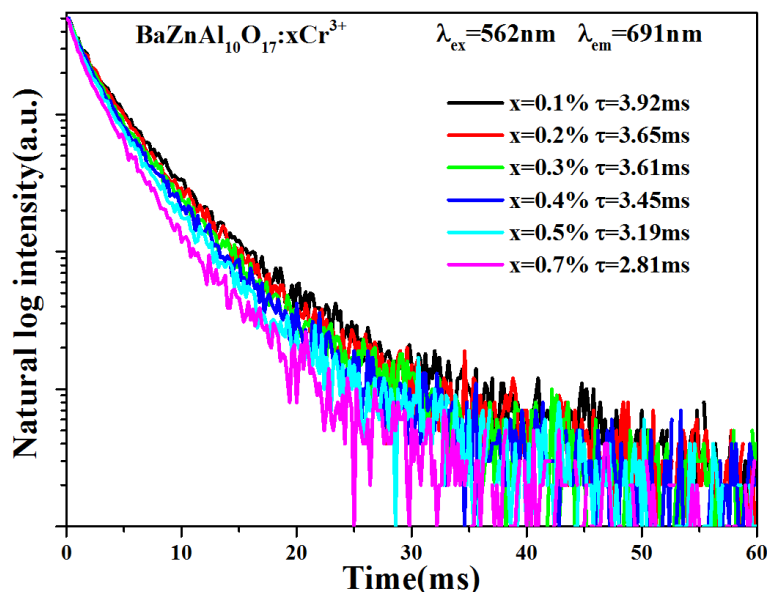
$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4)$$

其中,  $I$  为发光强度,  $A_1$  和  $A_2$  为常数,  $t$  是时间,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  是荧光寿命。样品的平均荧光寿命可以由公式(5)计算得到:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{(A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2)}{(A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)} \quad (5)$$

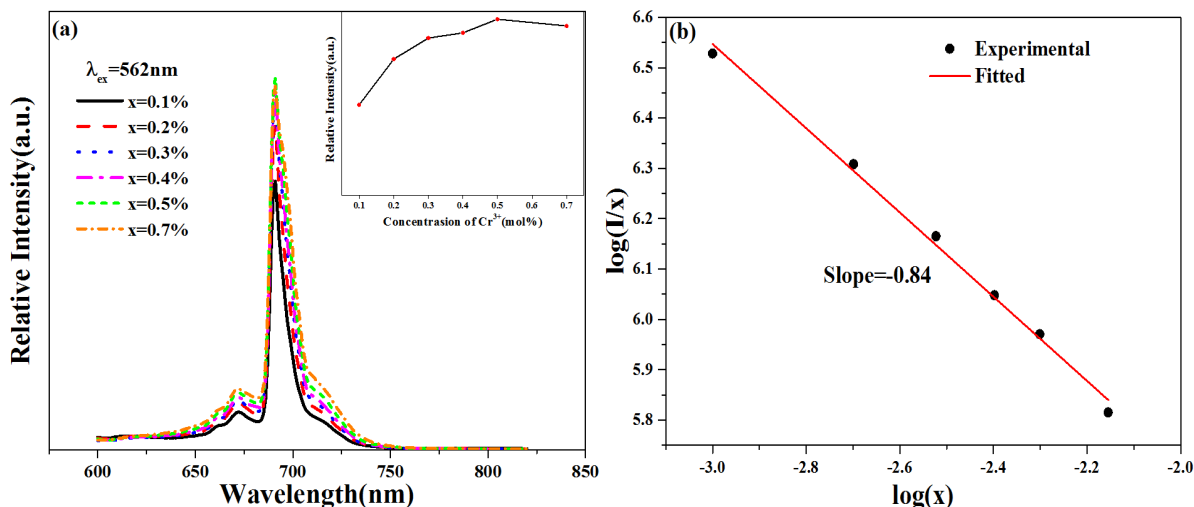
由此得到的  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%, 0.5\%, 0.7\%$ )平均荧光寿命依次为 3.92、3.65、3.61、3.45、3.19、2.81 ms。 $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$ 的荧光寿命随着  $\text{Cr}^{3+}$ 浓度的增加逐渐递减, 其原因在于  $\text{Cr}^{3+}$ 浓度的增加会降低体系中  $\text{Cr}^{3+}\sim\text{Cr}^{3+}$ 之间的距离, 进而增加其能量传递的概率, 在能量传递过程中, 极易遇到导致猝灭的缺陷中心, 使非辐射跃迁的概率增大。这也表明, 当  $\text{Cr}^{3+}$ 的掺杂浓度在 0.1%时样品就已经开始发生浓度猝灭现象。

图 7(a)为在 562 nm 激发下, 掺杂不同  $\text{Cr}^{3+}$ 离子浓度的  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$ 发光材料的发射光谱图。随着  $\text{Cr}^{3+}$ 离子的掺杂浓度从 0.1%增加到 0.7%, 发射光谱除了发光强度逐渐增强外, 其峰形没有明显变化。发光强度与  $\text{Cr}^{3+}$ 离子浓度的关系如图 7(a)插图所示, 当  $\text{Cr}^{3+}$ 离子掺杂浓度为 0.5%时, 样品的发光强度最大, 峰值位于 691 nm 处。随着  $\text{Cr}^{3+}$ 掺杂浓度的进一步增加, 由于浓度猝灭效应, 发光强度降低。结合荧光寿命衰减曲线, 我们认为浓度猝灭是两个因素竞争的结果: i) 体系的发光强度是所有发光中心共同作用的结果, 当  $\text{Cr}^{3+}$ 浓度增大, 体系的发光强度也会逐渐增大; ii) 发光中心浓度增大, 其能量传递概率增大,



**Figure 6.** Luminescent decay curves of  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  phosphors with various  $\text{Cr}^{3+}$  contents ( $\lambda_{\text{ex}} = 562 \text{ nm}$ )

**图 6.**  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  在 562 nm 激发下的荧光衰减曲线



**Figure 7.** (a) Emission spectrum of  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  phosphors ( $\lambda_{\text{ex}} = 562 \text{ nm}$ ) with various  $\text{Cr}^{3+}$  contents. The insert shows the intensity dependence on the  $\text{Cr}^{3+}$  contents; (b)  $\log(I/x)$  vs.  $\log(x)$  of  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  phosphors

**图 7.** (a) 在 562 nm 激发下, 掺杂不同  $\text{Cr}^{3+}$  离子浓度的  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  发光材料的发射光谱图。插图为发射强度与  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的变化曲线; (b)  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:x\text{Cr}^{3+}$  中  $\log(I/x)$  与  $\log(x)$  的拟合曲线

在此过程中, 遇到导致猝灭的缺陷中心的概率也增大, 降低发光强度。当  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂浓度较低时 (小于 0.5%), 第一个因素占优势, 体系的发光强度逐渐增大, 在  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂浓度为 0.5% 时体系的发光强度达到最大值。随着  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂浓度的进一步增加, 第二个因素逐渐占优, 由能量传递导致的猝灭几率显著增大, 体系的发光强度逐渐降低。

发光中心之间的能量传递方式主要由其临界距离  $R_c$  所决定。这里, 临界距离  $R_c$  为  $\text{Cr}^{3+}$  之间发生非辐射能量传递的概率和其发生辐射跃迁的概率相等时最近邻离子之间的平均距离, 临界距离  $R_c$  可以用公式(6)估算[16]:

$$R_c \approx 2(3V/4\pi x_c Z)^{1/3} \quad (6)$$

其中,  $x_c$  为临界浓度,  $Z$  为单位晶胞中可被激活剂离子所占据的格位的数量,  $V$  为单位晶胞的体积。在  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  中,  $Z$  是 24,  $V$  是  $619.496 \text{ \AA}^3$ 。荧光寿命衰减曲线表明当  $\text{Cr}^{3+}$  的掺杂浓度为 0.1% 就已经开始发生浓度猝灭现象, 因此, 其临界浓度小于 0.1%。我们使用  $x_c = 0.1\%$  计算得到的临界距离  $R_c$  约为  $36.66 \text{ \AA}$ , 这表明,  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  中  $\text{Cr}^{3+} \sim \text{Cr}^{3+}$  之间的临界距离必然大于  $36.66 \text{ \AA}$ 。因此,  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  中  $\text{Cr}^{3+} \sim \text{Cr}^{3+}$  之间的非辐射能量传递方式以多极 - 多极相互作用为主[17]。具体多极 - 多极相互作用类型可以通过公式(7)得到[2] [18]:

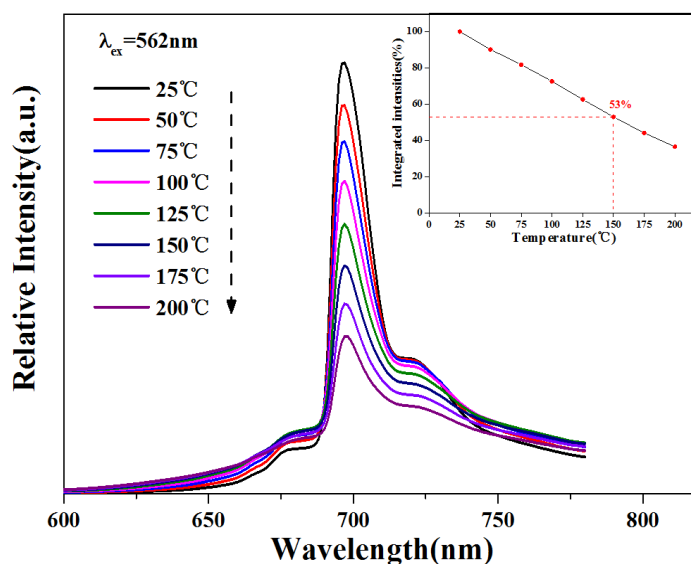
$$\frac{I}{x} = \frac{k}{1 + \beta(x)^{\theta/3}} \quad (7)$$

其中  $I$  为发射强度,  $x$  为激活剂浓度,  $k$  和  $\beta$  是与基质和相互作用类型相关的常数。 $\theta = 3, 6, 8, 10$  分别对应于最近邻离子之间的能量转移, 偶极 - 偶极相互作用, 偶极 - 四极相互作用, 四极 - 四极相互作用[18]。

图 7(b) 给出了  $\log(I/x)$  与  $\log(x)$  的线性关系, 我们通过线性拟合得到斜率  $(-\theta/3)$  为  $-0.84$ , 简单计算得到  $\theta = 2.52$ , 因此  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  体系中的离子间的能量传递主要发生在最近邻离子之间 ( $>36.66 \text{ \AA}$ )。

### 3.4. 热稳定性能分析

发光材料在实际应用中, 其热稳定性能是一个非常重要的参数。众所周知, 随着温度的增加, 发光材料在高温下的发射强度会不同程度的降低。LED 芯片的工作温度可以达到  $150^\circ\text{C}$  [19], 因此, 应用于 pc-LEDs 领域的发光材料需要有较好的热稳定性能。图 8 为  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  在不同温度 ( $25^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ) 下的发射光谱图, 随着温度的增高, 样品的发光强度在逐渐的降低。当温度从  $25^\circ\text{C}$  增加到  $150^\circ\text{C}$  时,  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  的发光强度降低至 53%。这一数据与深红色范围发光的其他发光材料如  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  (34.49%) [5],  $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$  (27.2%) [20],  $\text{SrLaAlO}_4:\text{Mn}^{4+}$  (31%) [21] 和  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}:\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (51%) [22] 相比, 其热稳定性能相对较好。



**Figure 8.** The temperature-dependent emission spectra of  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  phosphor excited at 562 nm. The insert shows the normalized emission intensity of  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  phosphor as a function of various temperatures

图 8. 在 562 nm 激发下,  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  在不同温度下的发射光谱图。插图为发光强度随温度的变化曲线(强度归一化)



为了说明  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:0.5\%\text{Cr}^{3+}$  的热猝灭机理, 我们引入位形坐标图(如图 9 所示), 当发光中心  $\text{Cr}^{3+}$  受到光致激发时, 位于基态能级  $^4\text{A}_2$  的电子跃迁到较高的激发态能级  $^4\text{T}_2$  上, 被激活的电子通过非辐射弛豫下降到较低的激发态能级  $^2\text{E}$ , 然后经过辐射跃迁返回到基态能级  $^4\text{A}_2$  并发射位于 691 nm 的深红光。但是, 随着温度的增加, 处于激发态  $^4\text{T}_2$  上的电子可能会被热致激发到激发态和基态能级的交叉点, 其中所需要的能量称为热激活能  $\Delta E_a$ , 然后电子通过非辐射弛豫返回到基态, 激发能以热能的方式消散到晶格中。热激活能  $\Delta E_a$  可由公式(8)得到[23] [24]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(-\Delta E_a/kT)} \quad (8)$$

其中,  $I_0$  为初始温度时样品的发光强度,  $I(T)$  为温度  $T$  时样品的发光强度,  $A$  为常数,  $k$  是玻尔兹曼常数 ( $k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV}$ )。图 10 为  $\ln[(I_0/I)-1]$  和  $1/kT$  的线性关系。通过线性拟合得到热激活能  $\Delta E_a$  为 0.24 eV。上述结果表明, 深红色发光材料  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  在 pc-LEDs 器件上具有良好的应用潜力。

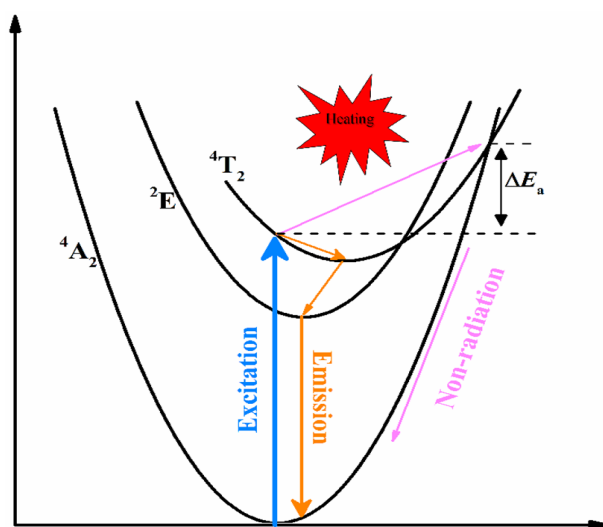


Figure 9. Configurational coordinate diagram of the thermal quenching mechanism

图 9. 用来描述热猝灭机理的位型坐标图

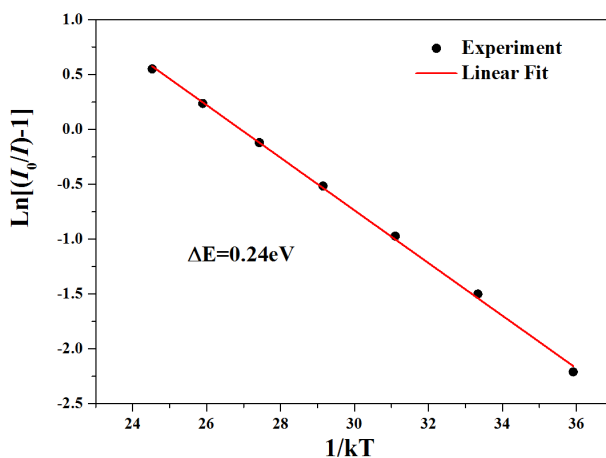


Figure 10. The fitting curve of  $\ln[(I_0/I)-1]$  and  $1/kT$

图 10.  $\ln[(I_0/I)-1]$  和  $1/kT$  的线性拟合曲线

## 4. 结论

本文采用高温固相法成功制备了新型深红色发光材料  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$ , XRD 和 Rietveld 结构精修结果表明所合成的样品均为单相。 $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  发光材料在 405 和 562 nm 有两个强吸收峰, 分别对应于  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$  和  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$  跃迁。在 562 nm 激发下, 样品呈现强烈的深红色窄发射峰, 峰值为 691 nm, 归属于  $\text{Cr}^{3+}$  在  $\text{AlO}_6$  八面体格位的  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  的辐射跃迁。根据光谱数据计算了  $\text{Cr}^{3+}$  离子在  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}$  中的晶体场强度  $Dq$  和拉卡参数  $B$ , 结果表明  $\text{Cr}^{3+}$  离子位于八面体强晶体场格位。 $\text{Cr}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度为 0.5%, 其浓度猝灭机制为最近邻离子之间的能量转移。随着  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的增加, 荧光寿命从 3.92 ms 逐渐降低到 2.81 ms, 这是由于  $\text{Cr}^{3+}$  离子之间发生能量传递使其猝灭几率增大所致。最后, 我们深入研究了  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  发光材料的热稳定性能, 并结合位形坐标图讨论了其可能存在的热猝灭机理。样品在 150°C 处的发光强度为 25°C 时的 53%, 热激活能  $\Delta E_a$  为 0.24 eV, 说明我们所制备的样品具有较好的热稳定性能。以上结果表明我们制备的深红色发光材料  $\text{BaZnAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  在 pc-LEDs 等功能器件上具有良好的应用潜力。

## 基金项目

本课题由国家自然科学基金(批准号: 51302059)支持。

## 参考文献

- [1] Shen, L., Hu, C., Zhou, S., Mukherjee, A. and Huang, Q. (2013) Phase-Dependent Photoluminescence Behavior of Cr-Doped Alumina Phosphors. *Optical Materials*, **35**, 1268-1272. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.01.022>
- [2] Shao, Q., Ding, H., Yao, L., Xu, J., Liang, C. and Jiang, J. (2018) Photoluminescence Properties of a  $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$  Phosphor and Its Applications for Broadband Near-Infrared LEDs. *RSC Advances*, **8**, 12035-12042. <https://doi.org/10.1039/C8RA01084F>
- [3] Zabaliute, A., Butkute, S., Zukauskas, A., Vitta, P. and Kareiva, A. (2014) Sol-Gel Synthesized Far-Red Chromium-Doped Garnet Phosphors for Phosphor-Conversion Light-Emitting Diodes that Meet the Photomorphogenetic Needs of Plants. *Applied Optics*, **53**, 907-914. <https://doi.org/10.1364/AO.53.000907>
- [4] Katayama, Y., Kobayashi, H. and Tanabe, S. (2015) Deep-Red Persistent Luminescence in  $\text{Cr}^{3+}$ -doped  $\text{LaAlO}_3$  Perovskite Phosphor for *in Vivo* Imaging. *Applied Physics Express*, **8**, Article ID: 012102. <https://doi.org/10.7567/APEX.8.012102>
- [5] Han, Y.-J., Shi, L., Liu, H. and Zhang, Z.-W. (2019) A Novel Far Red-Emitting Phosphor  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Cr}^{3+}$  for Warm w-LEDs. *Optik*, **195**, Article ID: 162014. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.166>
- [6] Wu, Y., Chi, Z. and He, T. (2017) Codoping of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  Phosphors for Improving Color Rendering of White Light-Emitting Diodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 14591-14595. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7323-6>
- [7] Chi, N.T.K., Quang, N.V., Tuan, N.T., et al. (2019) Deep Red Emitting  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  Phosphor for Solid State Lighting. *Journal of Electronic Materials*, **48**, 5891-5899. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07358-5>
- [8] Larson, A.C. and Dreele, R.B.V. (1994) GSAS: General Software Analysis System manual. Los Alamos National laboratory Report LAUR, 86-748.
- [9] Shannon, R.D. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A, Foundations of Crystallography*, **32**, 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [10] Singh, V., Sivaramaiah, G., Rao, J.L., Sripada, S. and Kim, S.H. (2014) An Electron Paramagnetic Resonance and Optical Study of Cr Doped  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  Powders. *Ceramics International*, **40**, 9629-9636. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.043>
- [11] Kim, I.-W., Kaur, S., Yadav, A., et al. (2020) Structural, Luminescence and EPR Properties of Deep Red Emitting  $\text{MgY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  Garnet Phosphor. *Journal of Luminescence*, **220**, Article ID: 116975. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116975>
- [12] Oh, J.H., Eo, Y.J., Yoon, H.C., Huh, Y.-D. and Doa, Y.R. (2016) Evaluation of New Color Metrics: Guidelines for Developing Narrow-Band Red Phosphors for WLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 8326-8348. <https://doi.org/10.1039/C6TC02387H>

- [13] Zhou, Q., Dolgov, L., Srivastava, A.M., *et al.* (2018) Mn<sup>2+</sup> and Mn<sup>4+</sup> Red Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications in WLEDs. A Review. *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 2652-2671. <https://doi.org/10.1039/C8TC00251G>
- [14] Tanabe, Y. and Sugano, S. (1954) On the Absorption Spectra of Complex Ions II. *Journal of the Physical Society of Japan*, **9**, 753. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.753>
- [15] Ning, L., Zhou, C., Chen, W., *et al.* (2015) Electronic Properties of Ce<sup>3+</sup>-Doped Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>: A Combined Spectroscopic and Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 6785-6792. <https://doi.org/10.1021/jp512331b>
- [16] Blasse, G. (1968) Energy Transfer in Oxidic Phosphors. *Physics Letters A*, **28**, 444-445. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(68\)90486-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(68)90486-6)
- [17] Dexter, D.L. (1953) A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics*, **21**, 836-850. <https://doi.org/10.1063/1.1699044>
- [18] Van Uitert, L.G. (1967) Characterization of Energy Transfer Interactions between Rare Earth Ions. *Journal of the Electrochemical Society*, **114**, 1048. <https://doi.org/10.1149/1.2424184>
- [19] McKittrick, J., Shea-Rohwer, L.E. and Green, D.J. (2014) Review: Down Conversion Materials for Solid-State Lighting. *Journal of the American Ceramic Society*, **97**, 1327-1352. <https://doi.org/10.1111/jace.12943>
- [20] Chen, H., Lin, H., Huang, Q., *et al.* (2016) A Novel Double-Perovskite Gd<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> Red Phosphor for UV-Based w-LEDs: Structure and Luminescence Properties. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 2374-2381. <https://doi.org/10.1039/C6TC00313C>
- [21] Sankarasubramanian, K., Devakumar, B., Annadurai, G., Sun, L., Zeng, Y.-J. and Huang, X. (2018) Novel SrLaAlO<sub>4</sub>:Mn<sup>4+</sup> Deep-Red Emitting Phosphors with Excellent Responsiveness to Phytochrome P<sub>FR</sub> for Plant Cultivation LEDs: Synthesis, Photoluminescence Properties, and Thermal Stability. *RSC Advances*, **8**, 30223-30229. <https://doi.org/10.1039/C8RA06356G>
- [22] Sun, L., Devakumar, B., Liang, J., Wang, S., Sun, Q. and Huang, X. (2019) Simultaneously Enhanced Far-Red Luminescence and Thermal Stability in Ca<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>ZnO<sub>10</sub>:Mn<sup>4+</sup> Phosphor via Mg<sup>2+</sup> Doping for Plant Growth Lighting. *Journal of Alloys and Compounds*, **785**, 312-319. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.177>
- [23] Bhushan, S. and Chukichev, M.V. (1988) Temperature Dependent Studies of Cathodoluminescence of Green Band of ZnO Crystals. *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 319-321. <https://doi.org/10.1007/BF01730729>
- [24] Zhou, Z., Zheng, J., Shi, R., *et al.* (2017) *Ab Initio* Site Occupancy and Far-Red Emission of Mn<sup>4+</sup> in Cubic-Phase La(MgTi)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> for Plant Cultivation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 6177-6185. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15866>