



## 高色纯度白光LED用蓝光材料 $Gd_2MgTiO_6:Bi^{3+}$ 的合成及性能

汲长艳, 肖双燕, 黄中胜, 黄志, 文瑾, 彭秧锡

引用本文:

汲长艳, 肖双燕, 黄中胜, 等. 高色纯度白光LED用蓝光材料 $Gd_2MgTiO_6:Bi^{3+}$ 的合成及性能[J]. *发光学报*, 2020, 41(5): 529–535.

Ji Chang-yan, XIAO Shuang-yan, HUANG Zhong-sheng, et al. High Color Purity Blue Emitting Phosphors  $Gd_2MgTiO_6:Bi^{3+}$  for White Light Emitting Diodes: Synthesis and Luminescence Properties[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(5): 529–535.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204105.0529>

### 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

#### [CaGd<sub>2</sub>\(MoO<sub>4</sub>\)<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>红色荧光粉的制备及发光性能](#)

Synthesis and Luminescence Properties of CaGd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> Red Phosphors

*发光学报*. 2018, 39(8): 1045–1050 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183908.1045>

#### [纳米单相Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>的燃烧法制备和近红外发光](#)

Combustion Preparation and Near-infrared Phosphors of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>

*发光学报*. 2014, 35(5): 531–535 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143505.0531>

#### [双钙钛矿结构BaLaLiTeO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>红色荧光粉的光谱与LED封装特性](#)

Spectra and Packaging Performance of BaLaLiTeO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> Red-emitting Phosphors for White LEDs

*发光学报*. 2019, 40(4): 432–439 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194004.0432>

#### [Bi<sup>3+</sup>或Sm<sup>3+</sup>掺杂对NaGd\(WO<sub>4</sub>\)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>荧光粉结构和发光性质的影响](#)

Influence of Bi<sup>3+</sup> or Sm<sup>3+</sup> Doping on Structure and Luminescence Properties of NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> Phosphors

*发光学报*. 2017, 38(8): 987–994 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173808.0987>

#### [Eu<sup>3+</sup>掺杂双钙钛矿Sr<sub>2</sub>ZnTeO<sub>6</sub>红色荧光粉的制备及其发光性能](#)

Synthesis and Luminescence Properties of Red-emitting Sr<sub>2</sub>ZnTeO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> Phosphors

*发光学报*. 2018, 39(9): 1193–1199 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183909.1193>

文章编号: 1000-7032(2020)05-0529-07

# 高色纯度白光 LED 用 蓝光材料 $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Bi}^{3+}$ 的合成及性能

汲长艳<sup>1\*</sup>, 肖双燕<sup>1</sup>, 黄中胜<sup>2</sup>, 黄志<sup>2\*</sup>, 文瑾<sup>1</sup>, 彭秧锡<sup>1</sup>

(1. 湖南人文科技学院 材料与环境工程学院, 精细陶瓷与粉体材料湖南省重点实验室, 湖南 娄底 417000;

2. 国家电子陶瓷产品质量监督检验中心(湖南), 湖南 娄底 417000)

**摘要:** 采用高温固相法合成了一系列蓝光荧光粉  $\text{Gd}_{2-x}\text{MgTiO}_6:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ ), 并对样品的表面形貌、晶体结构、发光性能和热稳定性进行了探究。SEM 测试结果显示, 样品  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Bi}^{3+}$  的粒径分布范围大, 颗粒尺寸在  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  范围。XRD 测试表明,  $\text{Bi}^{3+}$  成功掺杂进入基质  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6$  中且无杂相产生。荧光光谱测试结果表明, 在 375 nm 波长激发下, 蓝光荧光粉  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Bi}^{3+}$  于 385 ~ 500 nm 波长范围内呈现出属于  $\text{Bi}^{3+}$  的  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  能级跃迁的窄带发射峰, 且发射强度最大处位于 418 nm, 这有利于避免光的重吸收现象。不同掺杂浓度下样品的发射光谱研究表明, 最佳  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂浓度为  $x = 0.0075$ 。此外, 发光强度最佳的蓝光样品  $\text{Gd}_{1.9925}\text{MgTiO}_6:0.0075\text{Bi}^{3+}$  的 CIE 坐标为 (0.162 9, 0.036 4), 位于蓝光区域, 色纯度高达 96.42%, 平均荧光寿命高达 11.29 ms。样品的热稳定性高于文献报道的同类样品。这些均说明该样品是一种发光性能和热稳定性良好的 W-LEDs 用蓝光组分。

**关键词:** W-LEDs; 高色纯度;  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Bi}$ ; 蓝光荧光粉

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20204105.0529

## High Color Purity Blue Emitting Phosphors $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Bi}^{3+}$ for White Light Emitting Diodes: Synthesis and Luminescence Properties

JI Chang-yan<sup>1\*</sup>, XIAO Shuang-yan<sup>1</sup>, HUANG Zhong-sheng<sup>2</sup>,HUANG Zhi<sup>2\*</sup>, WEN Jin<sup>2</sup>, PENG Yang-xi<sup>1</sup>

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Fine Ceramics and Powder Materials,

School of Materials and Environmental Engineering, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China;

2. National Electronic Ceramics Product Quality Supervision and Inspection Center(Hunan), Loudi 417000, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: jcy20061986@126.com; jxijhuang880125@163.com

**Abstract:** A series of blue-emitting phosphors  $\text{Gd}_{2-x}\text{MgTiO}_6:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ ) were synthesized by high-temperature solid state method, and the corresponding morphology, crystal structure, photoluminescence properties and thermal stability were investigated. The scan electron microscope (SEM) test predicted that the samples  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Bi}^{3+}$  possessed a large particle size distribution with the particle size ranging from  $1 \mu\text{m}$  to  $5 \mu\text{m}$ . The X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the  $\text{Bi}^{3+}$  ions successfully doped into host lattice  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6$  with no other impurity

收稿日期: 2020-02-19; 修订日期: 2020-03-06

基金项目: 湖南省教育厅优秀青年基金(18B450); 精细陶瓷与粉体材料湖南省重点实验室开放基金(TC201704); 湖南省自然科学基金(2019JJ50282); 湖南省科技计划(2016TP1028); 湖南省“双一流”应用特色学科(湘教通[2018]469号)资助项目 Supported by Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department(18B450); Open Foundation of Hunan Provincial Key Laboratory of Fine Ceramics and Powder Materials(TC201704); Natural Science Foundation of Hunan Province(2019JJ50282); Planned Science and Technology Program of Hunan Province(2016TP1028); Double First-class Discipline Construction Program of Hunan Province(Xiang Jiao Tong [2018]469)

phase existed. The photoluminescence properties stated that the blue emitting phosphors  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Bi}^{3+}$  presented a single narrow emission peak located at about 418 nm assigned to the  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  transition in the range from 385 nm to 500 nm in the excitation of 375 nm, which helped to avoid light reabsorption. Moreover, when the doping concentration of  $\text{Bi}^{3+}$  ions is 0.007 5, the emission intensity reaches the maximum. The sample  $\text{Gd}_{1.9925}\text{MgTiO}_6:0.0075\text{Bi}^{3+}$  with best photoluminescence properties exhibited a Commission Internationale De l'éclairage (CIE) coordinates of (0.162 9, 0.036 4) in blue-light area with an impressive color purity up to 96.42% and an impressive average lifetime of 11.29 ms. In addition, the thermal stability of sample  $\text{Gd}_{1.9925}\text{MgTiO}_6:0.0075\text{Bi}^{3+}$  was relatively higher than that of similar blue-emitting phosphors in the literature. These results indicated that sample  $\text{Gd}_{1.9925}\text{MgTiO}_6:0.0075\text{Bi}^{3+}$  is a kind of blue-emitting component for W-LEDs with excellent luminescence and thermal stability.

**Key words:** W-LEDs; high color purity;  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Bi}$ ; blue emitting phosphor

## 1 引 言

白光发光二极管(White-light emitting diodes, W-LEDs)因具有节能、高效、寿命长、体积小、绿色环保等优点,被誉为“第四代照明光源”<sup>[1-2]</sup>。商业生产中常用蓝光芯片激发 YAG:Ce 黄色荧光粉实现 W-LEDs<sup>[3-6]</sup>。然而这种方式产生的白光照明具有色温高、显色指数低等缺点,这限制了 W-LEDs 照明的实际应用。因此,需研究开发新型高效荧光材料以满足实际生产生活照明需求。

“紫外芯片激发红、绿、蓝三基色产生白光”是目前公认最有效的 W-LEDs 实现方式。它可通过选择不同种类的荧光粉及调节荧光涂层的厚度来调控 W-LEDs 器件输出光的色度、色温及发光效率,从而获得具有低色温、高显指、高发光效率等优点的白光器件<sup>[7-9]</sup>。由此可见,荧光粉的光学性能是影响 W-LEDs 器件性能的关键因素之一,开发高效的新型荧光粉对提高 W-LEDs 的性能具有重要意义。虽然新型红光和绿光材料的研究及性能改进是目前的研究热点,但是本课题组通过研究表明,高性能蓝光组分在 W-LEDs 器件中可有效改善器件的光电性能。因此,开发新型蓝光材料对于制备高性能 W-LEDs 器件至关重要。

$\text{Bi}^{3+}$  基态能级为  $^1\text{S}_0$ , 激发态能级按能量:  $^1\text{P}_1 > ^3\text{P}_0 > ^3\text{P}_1 > ^3\text{P}_0$ 。其中  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_{0,2}$  属于禁阻跃迁,由于自旋-轨道耦合作用,  $^3\text{P}_1$  和  $^1\text{P}_1$  相互交叠在一起,选择规则变宽,从而导致  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1, ^1\text{P}_1$  跃迁有相当大的吸收强度。但  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$  跃迁吸收一般位于小于 250 nm 的光谱区域,很难被仪器检测到。

而  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  跃迁吸收一般位于紫外或近紫外区。常温下,其唯一的发射谱带对应  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  跃迁,这有利于避免荧光粉之间的重吸收<sup>[10-14]</sup>。此外,双钙钛矿基质  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6$  属于单斜晶系,空间点群为  $P2_1/n$  (# 14)。它不仅具有多样的磁学性质及较好的化学和热稳定性,而且 Gd 或 Mg 位结合形成的化合物能产生良好的电荷转移,因此具备作为高效蓝光荧光粉材料基质的潜能<sup>[15-17]</sup>。

基于此,本文采用高温固相法合成了一系列以  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6$  为基质、 $\text{Bi}^{3+}$  为掺杂离子的蓝色荧光粉  $\text{Gd}_{2-x}\text{MgTiO}_6:x\text{Bi}^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ ), 并系统探究了材料的晶体结构、发光性能及热稳定性。

## 2 合成与表征

### 2.1 样品 $\text{Gd}_{2-x}\text{MgTiO}_6:x\text{Bi}^{3+}$ ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ ) 的合成

实验选用高纯的  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为原料。按照样品化学计量比称取各原料及 0.01 g 硼酸助剂并置于装有约 5 mL 无水乙醇的玛瑙研钵中充分研磨;随后将上述混合样品置于鼓风干燥箱中烘干;将烘干后的混合物再次研磨充分后转移至 10 mL 的刚玉坩埚内,将坩埚置于马弗炉内程序升温至 1 300 °C 后保温 4 h;待样品冷却至室温后充分研磨至粉末即得目标产物。

### 2.2 样品的测试与表征

样品的表面形貌采用美国 FEI 公司的 Quanta 200 扫描电子显微镜(SEM)进行测试。样品的晶体结构通过日本岛津公司的 XRD-6100 型 X 射线衍

射仪(XRD)进行表征。测试的扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ ,扫描步长为 $0.02^\circ$ 。样品的荧光寿命采用爱丁堡 FLS1000 稳态瞬态荧光光谱仪进行测试。激发光谱、发射光谱及变温发射光谱均采用日本日立公司的 F7000 荧光光谱仪进行检测。测试采用的激发和发射狭缝均为 $5\text{ nm}$ ,工作电压为 $300\text{ V}$ ,扫描速率为 $1\ 200\text{ nm}/\text{min}$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 样品的表面形貌

为了考察蓝光样品的表面形貌,图1给出了代表性样品 $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$ 的SEM图。从图中可以看出,样品具有不规则的几何外形,颗粒边缘较为光滑,粒径尺寸分布在 $1 \sim 5\ \mu\text{m}$ 之间。此外,受高温固相煅烧过程的影响,样品呈现出轻微的团聚现象。

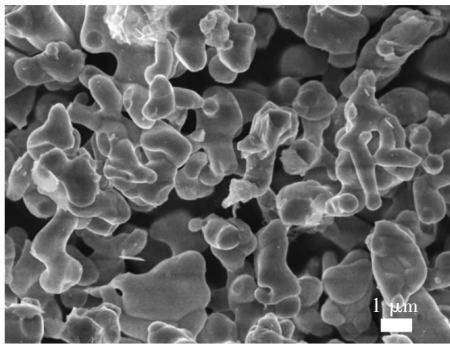


图1 代表性样品 $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$ 的SEM图  
Fig.1 SEM image of the representative sample $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$

#### 3.2 样品的晶体结构分析

图2给出了一系列蓝光荧光粉 $Gd_{2-x}MgTiO_6:xBi^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ )在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 衍射范围内的XRD谱图。从图2中可以看出,随着 $Bi^{3+}$ 掺杂浓度的不断增大,样品的衍射峰位置及形状基本相同,没有其他杂相产生。此外,样品 $Gd_{2-x}MgTiO_6:xBi^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ )的XRD衍射谱图形状与文献报道一致<sup>[15]</sup>。这些结果表明激活离子 $Bi^{3+}$ 在没有明显改变晶体结构的前提下成功掺杂进入双钙钛矿基质 $Gd_2MgTiO_6$ 中。此外,由于 $Gd^{3+}$ 离子半径( $r=0.009\ 38\text{ nm}$ )与激活离子 $Bi^{3+}$ 半径( $r=0.010\ 3\text{ nm}$ )最为相近,因此蓝光样品 $Gd_{2-x}MgTiO_6:xBi^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ )中, $Bi^{3+}$ 将进入 $Gd^{3+}$ 晶位并取代。

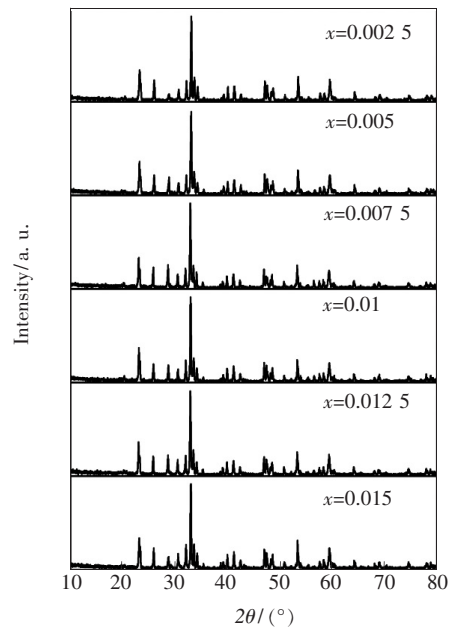


图2 样品 $Gd_{2-x}MgTiO_6:xBi^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ )的XRD图谱;

Fig.2 The XRD patterns of samples $Gd_{2-x}MgTiO_6:xBi^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ )

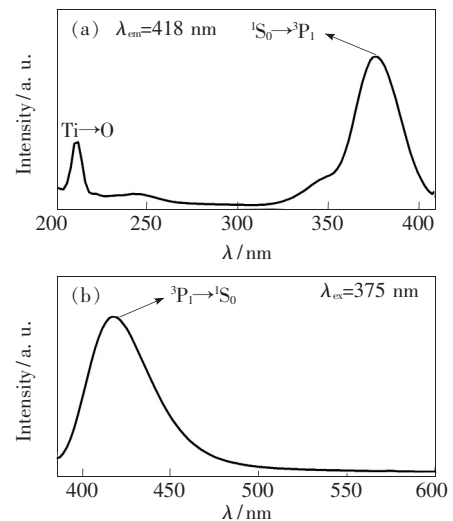


图3 代表性样品 $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$ 在 $418\text{ nm}$ 波长监测时的激发光谱(a)和在 $375\text{ nm}$ 波长激发时的发射光谱(b)

Fig.3 Photoluminescence excitation spectrum monitored at  $418\text{ nm}$ (a) and emission spectrum excited at  $375\text{ nm}$ (b) of the representative sample $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$

#### 3.3 样品的激发和发射光谱

为了探究系列蓝光荧光粉 $Gd_{2-x}MgTiO_6:xBi^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ )的发光性能,本文优先考察了代表性样品 $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$

的激发和发射光谱。图 3(a) 给出了样品在 418 nm 波长下的激发光谱图。由图中可见, 样品在 200 ~ 400 nm 范围内呈现多个吸收峰。其中, 位于 210 nm 左右的吸收峰主要是由基质中  $Ti^{4+} \rightarrow O^{2-}$  的电荷转移即分子内电荷转移所致。位于 345 nm 附近的吸收峰可归因于晶格中  $MgO_6$  和  $TiO_6$  的电荷转移。值得注意的是, 样品在 375 nm 处具有相对最大的吸收强度, 这与  $Bi^{3+}$  的  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  电荷跃迁相一致<sup>[16-17]</sup>。图 3(b) 给出了该代表性蓝光样品在 375 nm 波长激发下的发射光谱图。从图中可以看出, 样品在 385 ~ 500 nm 波长范围内具有单一的发射峰且半峰宽为 42 nm, 这可以有效地避免重吸收现象, 提升粉体材料的发光性能。此外, 该样品中发光强度最大的峰位于 418 nm 处, 对应于  $Bi^{3+}$  从  $^3P_1$  激发态到  $^1S_0$  基态的电荷跃迁。

### 3.4 激活离子浓度对发射强度的影响

为了进一步探究掺杂离子  $Bi^{3+}$  的浓度对样品发射强度的影响, 本文考察了不同  $Bi^{3+}$  掺杂浓度下样品的发射光谱。图 4(a) 为系列蓝光样品  $Gd_{2-x}MgTiO_6:xBi^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ ) 在 375 nm 波长激发下的发射光谱曲线。从图中可以看出, 随着  $Bi^{3+}$  掺杂浓度的不断增大, 样品的激发强

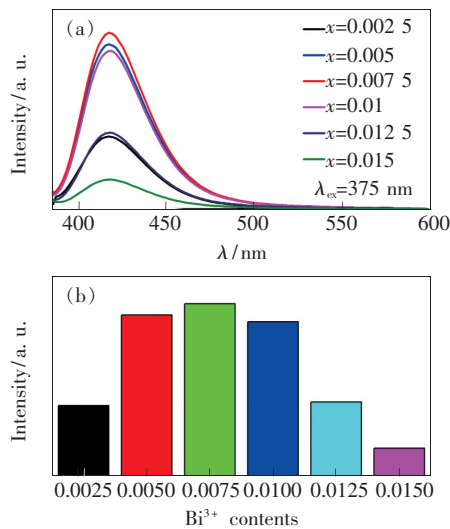


图 4 样品  $Gd_{2-x}MgTiO_6:xBi^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ ) 在 375 nm 波长激发下的发射光谱 (a) 及在 418 nm 处发射强度与浓度之间的变化关系 (b)

Fig. 4 (a) Photoluminescence emission spectra of samples  $Gd_{2-x}MgTiO_6:xBi^{3+}$  ( $0.0025 \leq x \leq 0.015$ ) excited at 375 nm. (b) Dependence of emission intensity on  $Bi^{3+}$  contents at 418 nm.

度明显增大。这与低激活离子掺杂浓度下, 样品的发射强度与  $Bi^{3+}$  掺杂浓度呈正比有关。当  $Bi^{3+}$  掺杂浓度达到 0.0075 时, 样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的发射强度最大, 从而确定了  $Bi^{3+}$  在双钙钛矿基质  $Gd_2MgTiO_6$  中的最佳掺杂量为  $x=0.0075$ 。随着  $Bi^{3+}$  掺杂浓度的进一步增加, 样品的发射强度明显降低, 这是由  $Bi^{3+}$  在掺杂过程中的浓度猝灭效应导致的。为了清晰表述样品发射强度随浓度的变化程度, 图 4(b) 给出了不同  $Bi^{3+}$  掺杂浓度下样品发射强度的柱状图。

### 3.5 样品 $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$ 的 CIE 色坐标

样品的 CIE 色坐标是表征样品光学性能的重要参数之一。为此本文根据样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  在 375 nm 波长激发下的荧光发射光谱数据, 利用 CIE1931<sub>xy</sub> 软件, 计算得到了样品的 CIE 坐标为 (0.1629, 0.0364)。通过软件绘制得到样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的 CIE 色坐标图, 如图 5 所示。可以看出, 样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的 CIE 色坐标位于蓝光区域。这一结果进一步表明, 样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  具有作为蓝光组分应用于 W-LEDs 的潜能。

### 3.6 样品 $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$ 的色纯度

为了深入探究蓝光荧光粉  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的发光质量, 本文还研究了样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的色纯度。样品的色纯度  $C$  可用如下公式计算<sup>[18]</sup>:

$$C = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}}, \quad (1)$$

其中,  $(x, y)$  代表样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的 CIE 坐标,  $(x_i, y_i)$  为标准白光的色坐标,  $(x_d, y_d)$  是主波长的色坐标。对样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  而言, 主波长为 418 nm, 相应的  $(x, y)$  的数值为 (0.1629, 0.0364),  $(x_i, y_i)$  的数值为 (0.333, 0.333),  $(x_d, y_d)$  在 418 nm 处的色坐标数值为 (0.1706, 0.0178)。根据色纯度公式可得样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的色纯度为 96.42%, 这与样品具有窄的单一发射峰密切相关。

上述结果表明样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  具有较高的发光质量, 且 418 nm 处的 CIE 坐标能反应样品的真实色度。

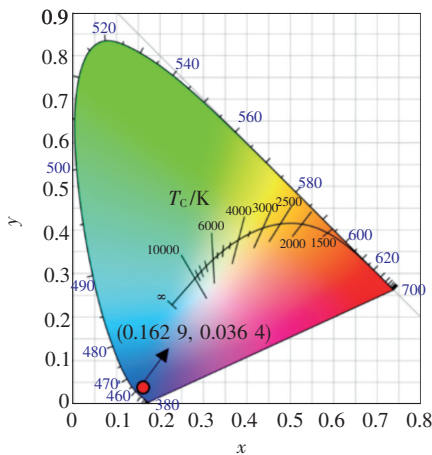


图 5 样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的 CIE 色坐标图  
Fig. 5 CIE coordinates of sample  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$

### 3.7 样品 $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$ 的荧光寿命

光学性能最佳样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的荧光衰减曲线如图 6 所示。从图中可见, 样品的荧光衰减曲线可用二阶指数曲线拟合<sup>[19]</sup>:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (2)$$

其中,  $I(t)$  和  $I_0$  分别为  $t$  时刻和初始时刻的荧光强度,  $A_1$  和  $A_2$  分别为拟合常数,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别为快速和慢速荧光衰减时间。经曲线拟合得  $\tau_1$  为 1.25 ms,  $\tau_2$  为 19.41 ms。平均荧光衰减时间  $\tau$  可由下式计算得到:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (3)$$

通过计算得  $\tau = 11.29$  ms。该结果远大于文献报

道的  $Bi^{3+}$  掺杂材料的荧光寿命值, 如  $KLa_{0.98}Bi_{0.02}-Ta_2O_7$  (607.865 ns)<sup>[20]</sup>,  $K_2MgGeO_4:0.01Bi^{3+}$  (1.701  $\mu s$ )<sup>[12]</sup>,  $Gd_{1.9925}ZnTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  (146 ns)<sup>[19]</sup>。这表明  $Bi^{3+}$  在  $Gd_2MgTiO_6$  基质中表现出较好的电荷转移, 这与其较强的荧光发射性能相一致。

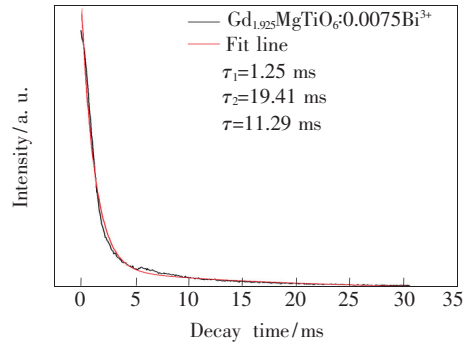


图 6 样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的荧光衰减曲线  
Fig. 6 The decay curve of sample  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$

### 3.8 样品 $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$ 的热稳定性

图 7(a) 给出了在 298 ~ 423 K 测试范围内, 样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的发射强度随温度的变化趋势。从图中可见, 在不同温度下样品的发射光谱形状及发射峰位置基本一致。在室温时样品的发射强度最大, 随温度升高样品的发射强度逐渐降低。图 7(b) 为不同温度下样品在 418 nm 处的发射强度相对室温时的直观变化趋势图。从图中可见, 当温度升温至 423 K 时, 样品的发射强度仍为室温时的 50.4%, 表明  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:$

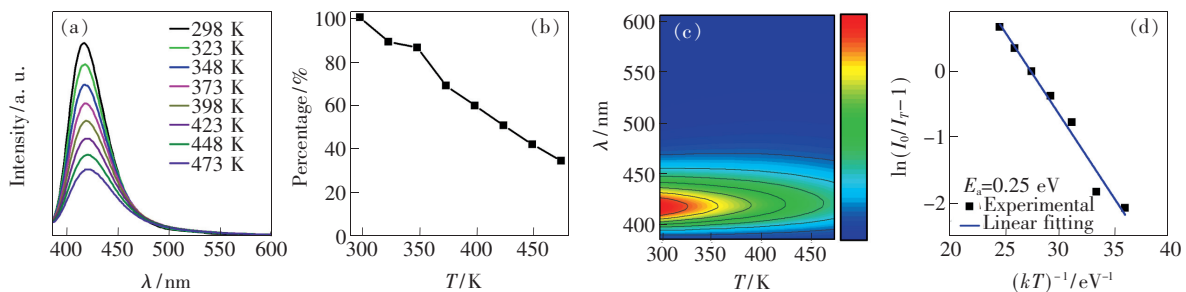


图 7 (a) 样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  在 298 ~ 473 K 范围内的发射光谱; (b) 样品在不同温度下的发射强度相对 298 K 时的衰减情况; (c) 不同波长下样品的发射强度与温度关系; (d) 采用 Arrhenius 方程拟合样品  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  的发射强度所得的  $\ln(I_0/I_T - 1) - 1/(kT)$  曲线。

Fig. 7 (a) Photoluminescence emission spectra of sample  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  from 298 K to 473 K. (b) Dependence of photoluminescence emission intensity on the temperature. (c) Relationship between temperature and PL intensity at different wavelengths. (d) Arrhenius fitting of the emission intensity of  $Gd_{1.9925}MgTiO_6:0.0075Bi^{3+}$  phosphor and the calculated activation energy for thermal quenching.

0.0075Bi<sup>3+</sup> 具有较好的热稳定性。从图 7(c) 样品的波长与温度关系图中可以看出,在 385 ~ 600 nm 范围内仅有一个明显的发射峰,且发射峰形随温度改变呈现不对称变化。该结果与荧光发射测试结果一致。样品 Gd<sub>1.9925</sub>MgTiO<sub>6</sub>:0.0075Bi<sup>3+</sup> 的发射强度随温度变化趋势可用 Arrhenius 方程表示如下<sup>[21-22]</sup>:

$$I_T = I_0 [1 + c \exp(-E_a/kT)]^{-1}, \quad (4)$$

其中,  $I_0$  和  $I_T$  分别表示起始温度和设定温度时样品的发射强度,  $k$  为 Boltzman 常数,  $E_a$  代表样品的激活能。通过拟合  $\ln(I_0/I_T - 1)$  对  $1/(kT)$  曲线(如图 7(d) 所示), 可得样品 Gd<sub>1.9925</sub>MgTiO<sub>6</sub>:0.0075Bi<sup>3+</sup> 的激活能  $E_a = 0.25$  eV。这一数值稍大于本课题组之前报道的化合物 Gd<sub>1.9925</sub>ZnTiO<sub>6</sub>:0.0075Bi<sup>3+</sup> 的激活能 ( $E_a = 0.23$  eV)<sup>[19]</sup>, 说明该样品具有更好的热稳定性。

## 4 结 论

本文采用高温固相法制备了一系列蓝光荧光粉 Gd<sub>2-x</sub>MgTiO<sub>6</sub>:xBi<sup>3+</sup> (0.0025 ≤ x ≤ 0.015)。研究结果表明,该系列样品具有与文献报道一致的晶体结构,且表现出较好的光学性能。该系列样品在 385 ~ 500 nm 范围内具有一个窄的发射峰且峰值位于 418 nm 处,对应于 Bi<sup>3+</sup> 从<sup>3</sup>P<sub>1</sub> 激发态到<sup>1</sup>S<sub>0</sub> 基态的电荷跃迁。此外,当 Bi<sup>3+</sup> 的掺杂浓度为 0.0075 时,样品 Gd<sub>1.9925</sub>MgTiO<sub>6</sub>:0.0075Bi<sup>3+</sup> 发光强度最大,相应的 CIE 色坐标为(0.1629, 0.0364)。值得注意的是,样品 Gd<sub>1.9925</sub>MgTiO<sub>6</sub>:0.0075Bi<sup>3+</sup> 表现出高达 96.42% 的色纯度和 11.29 ms 的平均荧光寿命,热稳定性高于文献报道的类似化合物。本项工作为新型高效 W-LEDs 用蓝光组分的合成与研究提供了一定的研究依据,为制备具有高显色指数、低色温、高发光效率性能的 W-LEDs 器件奠定了必要的实验基础。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] SHANG M M, LI C X, LIN J. How to produce white light in a single-phase host? [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(5): 1372-1386.
- [ 2 ] CAO M H, XU Y, LU P L, *et al.*. Recent advances and perspectives on light emitting diodes fabricated from halide metal perovskite nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(46): 14412-14440.
- [ 3 ] SIDLETSKIY O, LEBBOU K, KOFANOV D, *et al.*. Progress in fabrication of long transparent YAG:Ce and YAG:Ce, Mg single crystalline fibers for HEP applications [J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(11): 1728-1733.
- [ 4 ] TANG Y R, ZHOU S M, YI X Z, *et al.*. The Cr-doping effect on white light emitting properties of Ce:YAG phosphor ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, 100(6): 2590-2595.
- [ 5 ] XIA L B, XIAO Q H, YE X Y, *et al.*. Erosion behavior and luminescence properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>-embedded calcium bismuth borate glass-ceramics for WLEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(4): 2053-2065.
- [ 6 ] GU C, WANG X J, XIA C, *et al.*. A new CaF<sub>2</sub>-YAG:Ce composite phosphor ceramic for high-power and high-color-rendering WLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(28): 8569-8574.
- [ 7 ] JIAO M M, DONG L P, XU Q F, *et al.*. The structures and luminescence properties of Sr<sub>4</sub>Gd<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> green phosphors with zero-thermal quenching of Tb<sup>3+</sup> for WLEDs [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(3): 667-674.
- [ 8 ] XING G, GAO Z, TAO M, *et al.*. Novel orange-yellow-green color-tunable Bi<sup>3+</sup>-doped Ba<sub>3</sub>Y<sub>4-w</sub>Lu<sub>w</sub>O<sub>9</sub> (0 ≤ w ≤ 4) luminescent materials; site migration and photoluminescence control [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2019, 6(12): 3598-3603.
- [ 9 ] ZHAO D, XUE Y L, ZHANG S R, *et al.*. Non-concentration quenching, good thermal stability and high quantum efficiency of K<sub>3</sub>Y(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> phosphors with a novel two-dimensional layer structure [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(45): 14264-14274.
- [ 10 ] HAN J, PAN F J, MOLOKEEV M S, *et al.*. Redefinition of crystal structure and Bi<sup>3+</sup> yellow luminescence with strong near-ultraviolet excitation in La<sub>3</sub>BWO<sub>9</sub>:Bi<sup>3+</sup> phosphor for white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(16): 13660-13668.
- [ 11 ] KIM C H, PYUN C H, CHOI H, *et al.*. Luminescence of CaS:Bi [J]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1999, 20(3): 337-340.
- [ 12 ] LI H M, PANG R, LIU G Y, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of Bi<sup>3+</sup>-activated K<sub>2</sub>MgGeO<sub>4</sub>: a promising high-

- brightness orange-emitting phosphor for WLEDs conversion [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(19):12303-12311.
- [13] JIANG Z Q, GOU J, MIN Y T, *et al.*. Crystal structure and luminescence properties of a novel non-rare-earth activated blue-emitting garnet phosphor  $\text{Ca}_4\text{ZrGe}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$  for n-UV pumped light-emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 727:63-68.
- [14] KANG F W, YANG X B, PENG M Y, *et al.*. Red photoluminescence from  $\text{Bi}^{3+}$  and the influence of the oxygen-vacancy perturbation in  $\text{SeVO}_4$ : a combined experimental and theoretical study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(14):7515-7522.
- [15] DAS N, NATH M A, THAKUR G S, *et al.*. Monoclinically distorted perovskites,  $\text{A}_2\text{ZnTiO}_6$  ( $A = \text{Pr}, \text{Gd}$ ): rietveld refinement, and dielectric studies [J]. *J. Sol. State Chem.*, 2015, 229:97-102.
- [16] DING N, LIU Q, WANG L X, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of double perovskite  $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors for white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 2017, 29(5):4122-4127.
- [17] LANDÍNEZ TÉLLEZ D A, BUITRAGO D M, CARDONA C R, *et al.*. Crystalline structure, magnetic response and electronic properties of  $\text{RE}_2\text{MgTiO}_6$  ( $\text{RE} = \text{Dy}, \text{Gd}$ ) double perovskites [J]. *J. Mol. Struct.*, 2014, 1067:205-209.
- [18] LIANG Z B, YANG Z F, XIE X L, *et al.*. Electronic and optical properties of a novel fluoroaluminate red phosphor  $\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  with high color purity for white light-emitting diodes [J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48(33):12459-12465.
- [19] JI C Y, HUANG Z, WEN J, *et al.*. Blue-emitting Bi-doped double perovskite  $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$  phosphor with near-ultraviolet excitation for warm white light-emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 788:1127-1136.
- [20] ZHOU G J, JIANG X X, ZHAO J, *et al.*. Two-dimensional-layered perovskite  $\text{ALaTa}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$  ( $A = \text{K}$  and  $\text{Na}$ ) phosphors with versatile structures and tunable photoluminescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(29):24648-24655.
- [21] FAN F Y, ZHAO L, SHANG Y F, *et al.*. Thermally stable double-perovskite  $\text{Ca}_3\text{TeO}_6:\text{Eu}^{3+}$  red-emitting phosphors with high color purity [J]. *J. Lumin.*, 2019, 211:14-19.
- [22] DU P, RAN W G, LI W P, *et al.*. Morphology evolution of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated  $\text{NaTbF}_4$  nanorods: a highly-efficient near-ultraviolet light-triggered red-emitting platform towards application in white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem.*, 2019, 7(35):10802-10809.



汲长艳(1985-),女,山东临沂人,博士,讲师,2016年于大连理工大学获得博士学位,主要从事光电材料的研究。

E-mail: jcy20061986@126.com



黄志(1988-),男,江西九江人,硕士,工程师,2013年于沈阳化工大学获得硕士学位,主要从事无机材料研发和检验检测。

E-mail: jxjhuang880125@163.com