

文章编号: 1000-7032(2022)07-1078-08

近紫外基白光LEDs用 $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ 蓝色荧光粉发光特性付素月¹, 朱烨程¹, 马颖珊¹, 姚 瑶¹, 王志军^{1*}, 索 浩¹,王大伟², 杨志平¹, 赵金鑫², 李盼来^{1*}

(1. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002;

2. 河北省半导体照明与显示关键材料重点实验室, 河北 保定 071000)

摘要: 白光发光二极管(LED)在固态照明中应用广泛,其中蓝色荧光粉因发挥十分重要的作用而成为当前研究的热点。本文采用高温固相法合成了 $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ 蓝色荧光粉,研究了材料的发光特性。结果显示,在370 nm光激发下, $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ 呈现出覆盖380~600 nm、主峰位于418 nm的不对称宽带发射; Bi^{3+} 离子的发光存在浓度猝灭现象;温度升高时,材料表现出了较好的温度稳定性,在400 K时仍能保持64%的初始强度。此外,将其和商用荧光粉以及370 nm的近紫外芯片结合制成了白光LED,其色坐标为(0.368 2, 0.398 1),色温为4 463 K,表明利用该材料可以实现近紫外基白光LEDs。

关键词: 发光; 荧光粉; $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220109

Luminescence Properties of Blue Emitting Phosphor $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ for Near-UV Based White LEDsFU Su-yue¹, ZHU Ye-cheng¹, MA Ying-shan¹, YAO Yao¹, WANG Zhi-jun^{1*}, SUO Hao¹,WANG Da-wei², YANG Zhi-ping¹, ZHAO Jin-xin², LI Pan-lai^{1*}

(1. College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Hebei Key Laboratory of Semiconductor Lighting and Display Critical Materials, Baoding 071000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wangzj1998@126.com; li_panlai@126.com

Abstract: White light emitting diodes(LEDs) are widely used in solid state lighting, and blue phosphors play an important role, which has become the focus of current research. In this work, $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ blue phosphor was synthesized by the high temperature solid-state method, and the luminescence properties of the phosphor were studied. The results show that the blue phosphor $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ exhibits an asymmetric emission band, which can range from 380 nm to 600 nm, and the peak locates at 418 nm. There is the concentration quenching of Bi^{3+} in $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7$. The phosphor shows the good thermal stability, and the emission at 400 K remains the 64% of the original intensity. The white LED was synthesized by combining commercial phosphor with 370 nm near-UV LED chip. The chromatic coordinates of white light were (0.368 2, 0.398 1) and the color temperature was 4 463 K.

Key words: luminescence; phosphor; $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$

收稿日期: 2022-03-27; 修订日期: 2022-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(51672066, 51902080); 河北省人才工程培养资助项目(A201902005); 河北省自然科学基金重点项目(E2019201223); 河北省杰出青年基金项目(A2018201101); 中央引导地方项目(206Z1102G, 216Z1101G)资助
Supported by National Natural Science Foundation of China(51672066, 51902080); Personnel Training Project of Hebei Province(A201902005); Natural Science Foundation of Hebei Province(E2019201223); Funds for Distinguished Young Scientists of Hebei Province(A2018201101); Central Government to Guide Local Scientific and Technological Development(206Z1102G, 216Z1101G)

1 引言

近年来,白光发光二极管(Light emitting diodes (LEDs))因具有环保、效率高、寿命长、功耗低和稳定性好等优点而取得了迅速的发展^[1-3]。目前,其主要的实现方式是荧光粉转换型白光LEDs,如采用“蓝光LED芯片+黄色荧光粉”型器件,由于这种器件存在显色性低、色温高等问题,研究者开始采用“近紫外LED芯片+红、绿、蓝三基色荧光粉”来获取白光LEDs^[4-8]。其中,蓝色荧光粉是实现白光LEDs不可或缺的部分,但目前高效、稳定的蓝色荧光粉还较为紧缺,因此探索新型蓝色荧光粉成为发光领域的研究热点^[9-12]。近期,UCr₄C₄型荧光粉以其高度的阳离子对称和结构的高刚度而引起了人们的密切关注。在UCr₄C₄结构中,一种通道以一个重原子为中心,而另一种通道是空的。晶体结构可以通过引入第二个重原子填充通道,在取代其他元素后获得额外的自由度,光致发光的调谐更便利。因此,基于UCr₄C₄模型可以采用不同配位位点上的Al/Mg、Li/Al或Mg/Si等可控取代物来开发新的荧光体^[13-14]。王金迪等报道了具有良好发光性能的UCr₄C₄:Eu²⁺材料,赵鸣团队也报道了UCr₄C₄:Eu²⁺硅酸盐荧光粉^[15-16]。上述研究主要侧重对称的阳离子位点和高度刚性的结构对发射带的影响,且掺杂离子多为Eu²⁺,而对其他离子发光特性的研究较少,如Bi³⁺等。Bi³⁺的吸收主要集中在近紫外区域,不存在重吸收;另外,Bi³⁺的发光性质受晶体环境和配位场特性的限制性不强,使其对基质具有较强的适应性和可选择性。Dang等实现了基于高度对称晶体结构Sr₁₀P₆O₂₅中Bi³⁺的蓝光发射,魏忆等在高对称性晶体结构中实现了Bi³⁺蓝光发射^[17-19],因此Bi³⁺是一种极具潜力的激活离子。基于此,本文采用高温固相法合成了KYBaSi₂O₇:Bi³⁺蓝色荧光粉,研究了其发光性能,将其与商业荧光粉混合获得了白光LEDs。研究结果将对开发新型的近紫外光激发型荧光粉起到很好的推进作用。

2 实验

2.1 样品制备

采用高温固相法合成KYBaSi₂O₇:Bi³⁺荧光粉。本实验以碳酸钾K₂CO₃(分析纯)、碳酸钡BaCO₃(分析纯)、氧化钇Y₂O₃(分析纯)、二氧化硅SiO₂(分析纯)、氧化铋Bi₂O₃(分析纯)为原料,按照化

学计量进行计算,并准确称取相应的原料放置于玛瑙研钵中充分研磨。将研磨好的粉末放入到Al₂O₃坩埚中,而后将其放入马弗炉中在空气气氛中进行烧结,升温到1200℃并保温6h,直至自然冷却至室温。最后取出再次放入玛瑙研钵内进行研磨,得到最终样品。

2.2 样品表征

利用Bruker AXS D8型X射线衍射仪进行X射线粉末衍射,对样品的相结构进行表征,该X射线衍射仪以Cu靶K α ($\lambda=0.15406\text{ nm}$)为辐射源,管电压、管电流分别为40kV和40mA,扫描速度为5(°)/min,衍射范围为10°~80°。使用配备有150W氙灯的荧光分光光度计HITACHI F-7000测量样品的光致发光光谱(PL)和光致发光激发光谱(PLE),扫描速度为240nm/min,测量期间波长范围为200~780nm,结合加热附件,在25~225℃范围内加热样品,测试材料的变温光谱。使用HORIBA FL3对样品的寿命衰减曲线进行表征,测试Bi³⁺的寿命时使用nano-LED作激发源。

3 结果与讨论

3.1 样品的晶格结构和XRD分析

图1(a)给出了KYBaSi₂O₇晶体结构,为P_{21/n}空间群,由四面体和八面体组成,其中包含了Si₂O₇基团,Y原子与阴离子进行配位($\langle Y-O \rangle = 2.256^\circ$)。KYBaSi₂O₇的框架基于每一个YO₆八面体,该八面体的每个尖端与Si₂O₇基团的一个氧原子共享,相邻的YO₆八面体通过Si₂O₇基团相互连接,其Si-Si向量(Vectors)平行于c轴。这种连接在ab平面上创建了YO₆多面体层,而且在KYBaSi₂O₇的空位中存在着9配位的Ba原子($\langle Ba-O \rangle = 2.884^\circ$)和K原子($\langle K-O \rangle = 2.966^\circ$),构成一个三维框架。由于三维结构的连通性使基质形成了一个刚性晶格,但并不是高度压缩的网格结构。从图1(a)中可以看出,这两个阳离子被“堆叠”在狭窄的通道中,原子严格按照—Ba—K—Ba—K—的顺序排列^[20]。结构中多个阳离子(Ba²⁺/K⁺/Y³⁺)位点的不同对称性为控制Bi³⁺离子在位点上的选择以及发光性能的调节提供了无限的可能。由上述分析可知,KYBaSi₂O₇具有较高的结构刚性,并且具有多种阳离子格位,适合Bi³⁺离子的掺杂产生发光。

为了验证KYBaSi₂O₇是否为激活离子提供一个良好的配位环境,测试了一系列KYBaSi₂O₇:

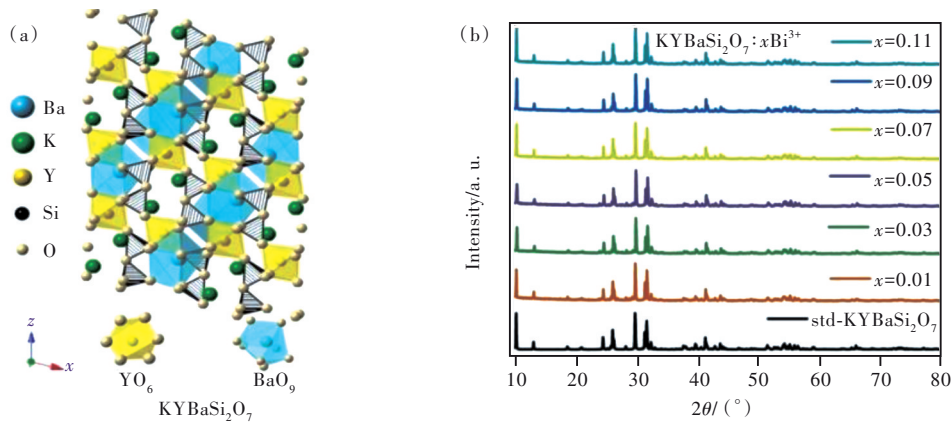


图 1 (a)KYBaSi₂O₇的晶体结构;(b)KYBaSi₂O₇:xBi³⁺的XRD图谱。

Fig. 1 (a)Crystal structure of KYBaSi₂O₇. (b)XRD patterns of KYBaSi₂O₇:xBi³⁺.

xBi³⁺ 荧光粉样品的 XRD,结果如图 1(b)所示。图中所有样品的衍射峰与其标准卡均匹配完好,说明引入离子后并没有改变基质的基本晶体结构,所有样品都是纯相。随后,利用 General Structure Analysis System(GSAS)软件对样品进行了结构精修以便更加准确地了解掺杂前后晶格格位的相关信息,精修结果如图 2 所示。表 1 为对应的具体的精修参数,所有参数均满足实验要求,精修结果真实可靠。由于 Bi³⁺ 离子的半径($r=0.117\text{ nm}$, $CN=$

8)小于基质中所替代阳离子的半径,所以当引入 Bi³⁺ 离子后,晶胞参数和晶胞体积都会变小,如图 3 所示。但是由于不同价态的替代会导致电荷不平衡的现象,使晶胞中产生阳离子空位,阳离子空位的产生有助于晶胞的收缩^[21];当掺杂浓度逐渐增大时,激活离子将会进入到晶体的间隙位置从而导致体积增大^[22],最终在样品中呈现图 3 所示的变化现象,晶胞参数与体积随着掺杂浓度的增加先减小后增大。

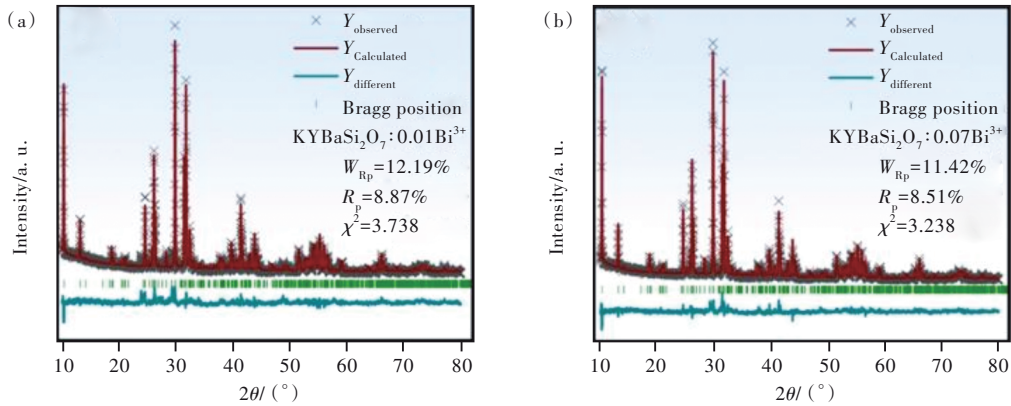


图 2 KYBaSi₂O₇:xBi³⁺的精修结果。(a)x=0.01;(b)x=0.07。

Fig. 2 Refinement patterns of KYBaSi₂O₇:xBi³⁺. (a)x=0.01. (b)x=0.07.

表 1 KYBaSi₂O₇:xBi³⁺结构精修相关参数

Tab. 1 KYBaSi₂O₇:xBi³⁺ structure refinement related parameters

Formula	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³	R _p /%	R _{wp} /%	χ ² /%
x=0	0.978 90	0.572 08	1.310 98	0.708 965	8.89	12.16	3.508
x=0.01	0.977 28	0.571 97	1.310 80	0.708 854	8.87	12.19	3.783
x=0.03	0.977 00	0.571 84	1.310 27	0.708 217	9.37	12.80	3.654
x=0.05	0.977 13	0.571 83	1.310 22	0.708 331	7.86	10.59	2.810
x=0.07	0.977 27	0.571 81	1.310 18	0.708 390	8.51	11.42	3.238

3.2 发光特性

为了探究掺杂激活离子 Bi³⁺之后 KYBaSi₂O₇:

xBi³⁺ 荧光粉的发光特性,测试了荧光粉样品的发射和激发光谱。图 4(a)给出了 KYBaSi₂O₇:xBi³⁺ 荧

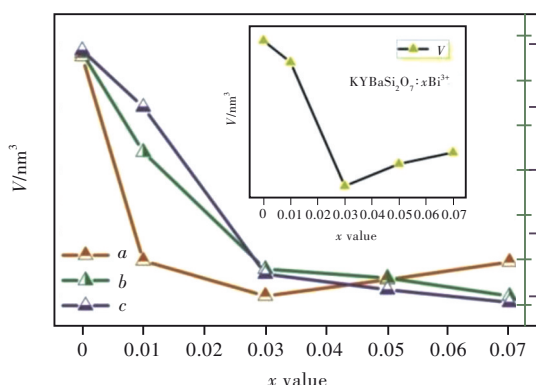


图 3 KYBaSi₂O₇:xBi³⁺ 中的晶胞参数和晶胞体积变化
Fig. 3 Variation of cell parameters and cell volume in KY-BaSi₂O₇:xBi³⁺

光粉样品的发射光谱,其是一个覆盖 380~600 nm、主峰位于 418 nm 的不对称发射带,且在掺杂浓度为 0.02 时,出现浓度猝灭现象。激活离子的浓度对荧光粉的发光强度起着关键的作用,在

Bi³⁺ 离子浓度较低的情况下,随着离子浓度的增加,发光中心也随之增多,所以发光强度增大;在发光强度达到最大值后继续增加 Bi³⁺ 离子浓度, Bi³⁺ 离子之间距离变小,其能量传递几率大于发射几率,使发光强度减弱,从而出现浓度猝灭现象^[23]。图 4(a) 的插图展示了在 365 nm 激发下 KY-BaSi₂O₇:xBi³⁺ 样品的发光照片,直观反映了荧光粉材料的蓝光发射。图 4(b) 详细地展示了 KYBa-Si₂O₇:xBi³⁺ 的激发光谱,在 418 nm 波长监测下,样品对 260~330 nm 光均有较大吸收,并且最强激发峰位于 280 nm 处;在 510 nm 波长监测下,样品对 320~380 nm 光均有较大吸收,最强激发峰位于 350 nm 附近。这源自于 Bi³⁺ 离子 ³P₁→¹S₀ 电子跃迁,并且与近紫外 LED 芯片的发射波长相匹配。

为了确定晶体中发光中心的数量以及不对称的发射峰的来源,对 370 nm 激发下的 KYBaSi₂O₇:0.01Bi³⁺ 进行了高斯拟合,如图 5(a) 所示。图中黑

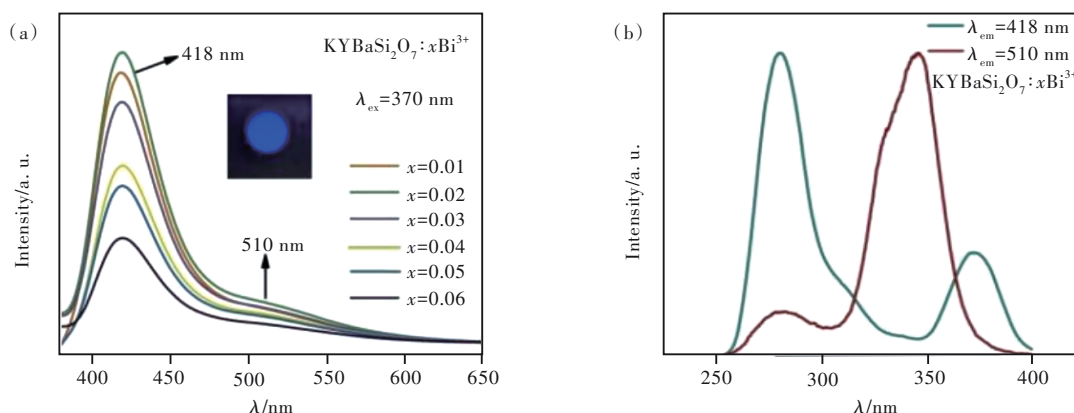


图 4 (a) KYBaSi₂O₇:xBi³⁺ 荧光粉在 370 nm 激发下的发射光谱; (b) KYBaSi₂O₇:xBi³⁺ 荧光粉的归一化激发光谱。
Fig. 4 (a) Emission spectra of KYBaSi₂O₇:xBi³⁺ phosphor at 370 nm. (b) Normalized excitation spectra of KYBaSi₂O₇:xBi³⁺ phosphor.

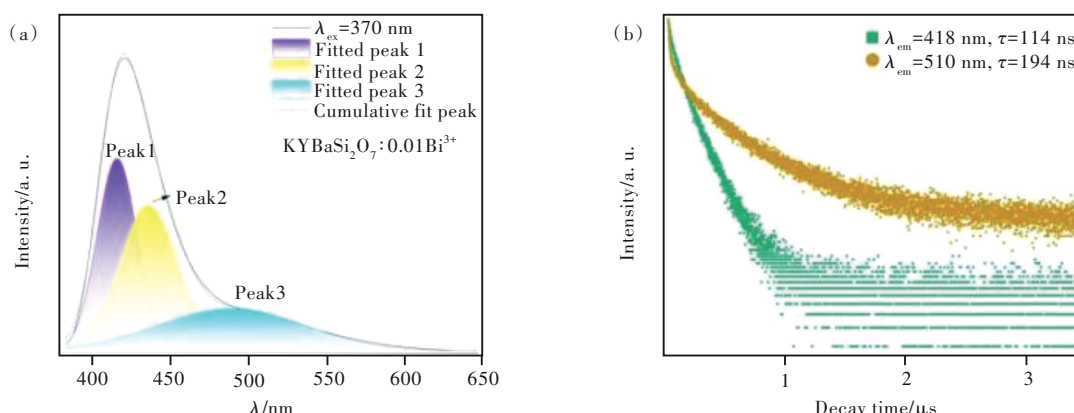


图 5 (a) KYBaSi₂O₇:0.01Bi³⁺ 在 370 nm 激发下发射光谱的高斯拟合; (b) KYBaSi₂O₇:xBi³⁺ 两个发射峰 (418 nm 和 510 nm) 的荧光寿命曲线。
Fig. 5 (a) Gaussian fitting of emission spectra of KYBaSi₂O₇:0.01Bi³⁺ at 370 nm. (b) Fluorescence lifetime curves of KYBaSi₂O₇:xBi³⁺ at 418 nm and 510 nm.

色实线条为测试所得光谱,紫色、黄色、蓝色分别对应不同的子发射峰,红色为拟合曲线,拟合匹配良好。图中的3个子发射峰源自 $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:0.01\text{Bi}^{3+}$ 中的3个发光中心,这3个发光中心归因于 Bi^{3+} 离子占据的3个阳离子位点,分别为 K、Ba 和 Y。为了更加准确地确定3个子峰的来源,引入了晶体场劈裂公式^[24]:

$$Dq = \frac{1}{6} Z e^2 \frac{r^4}{R^5}, \quad (1)$$

其中 Dq 为劈裂能, Z 为阴离子电荷, e 为电子电荷, r 为 d 波函数半径, R 为键长,相关计算结果如表2所示。 R 值越小,晶体场越强,发射波长就越长。根据细化结果, $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7$ 中 K—O、Ba—O 和 Y—O 的平均键长分别为 0.298 7, 0.288 5, 0.225 6 nm, 因此, Peak1、Peak2 和 Peak3 三个子发射峰分别来源于 K、Ba 和 Y 格位。由于占据不同格位后的 Bi^{3+} 离子形成不同数目的发光中心,导致发射光谱中的发射峰具有不同的相对发光强度。图 5(b) 为 $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:x\text{Bi}^{3+}$ 的两个发射峰在 370 nm 脉冲激光(nano-LED)激发下的荧光寿命曲线,所有曲线均呈二阶指数衰减,经计算后两个发射峰的寿命值分别为 114 ns 和 194 ns。

通常在晶胞中多面体的体积发生变化,其键长也可能发生变化,那么晶体的扭曲度也会发生

表 2 Ba、K 和 Y 在 $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:0.01\text{Bi}^{3+}$ 中的 R_i 值
Tab. 2 R_i values of Ba, K and Y in $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:0.01\text{Bi}^{3+}$

	nm		
	BaO ₉	KO ₉	YO ₆
O ₁	0.271 8	0.275 9	0.219 8
O ₂	0.277 2	0.282 3	0.222 6
O ₃	0.283 1	0.290 5	0.223 3
O ₄	0.285 3	0.301 2	0.226 1
O ₅	0.290 1	0.302 5	0.230 6
O ₆	0.290 2	0.304 7	0.231 3
O ₇	0.295 5	0.306 6	—
O ₈	0.298 3	0.309 3	—
O ₉	0.305 1	0.315 7	—
d_{av}	0.288 5	0.298 7	0.225 6

变化。晶体的扭曲度可以通过下面的公式进行计算^[25-26]:

$$D(\text{TO}) = \sum_{i=1}^N (|R(\text{TO}_i) - R(\text{TO}_m)|) / NR(\text{TO}_m), \quad (2)$$

$$D_w = [D(\text{TO}_K) + D(\text{TO}_{Ba}) + D(\text{TO}_Y)], \quad (3)$$

其中, $R(\text{TO}_i)$ 代表阳离子到配体阴离子间的距离, $R(\text{TO}_m)$ 代表平均键长。扭曲度 $D(\text{TO})$ 代表键长的平均偏差, D_w 代表整个晶体的扭曲度, $D(\text{TO}_K)$ 、 $D(\text{TO}_{Ba})$ 和 $D(\text{TO}_Y)$ 分别是多面体 KO_9 、 BaO_9 和 YO_6 的扭曲度,相关数据与结果如表3所示。通常情况下,将立方晶体作为判断晶体扭曲度变化的参

表 3 $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:x\text{Bi}^{3+}(x=0,0.02)$ 中 $R(\text{TO}_m)$ 值和扭曲度的变化

Tab. 3 Change of $R(\text{TO}_m)$ value and distortion in $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:x\text{Bi}^{3+}(x=0,0.02)$

	Average bond			$D(\text{TO})$			D_w
	K	Ba	Y	$D(\text{TO}_K)$	$D(\text{TO}_{Ba})$	$D(\text{TO}_Y)$	
$\text{KYBaSi}_2\text{O}_7$	0.298 71	0.288 41	0.225 56	0.003 51	0.003 00	0.001 64	0.002 72
$\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:0.02\text{Bi}^{3+}$	0.298 67	0.288 42	0.225 60	0.003 53	0.002 94	0.001 64	0.002 70

考。图6为 $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:x\text{Bi}^{3+}$ 中晶体的 β 值与立方晶体 90° 之间的差值,可以看出随着 Bi^{3+} 离子掺杂浓度的增大, $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7$ 中的 β 值减小。同时,掺杂前后 $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7$ 中的键角较小,即 $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7$ 本身的扭曲程度略小,这个结果表明 $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7$ 晶体在键角上的扭曲度也减小。综合上述分析可知,当 Bi^{3+} 离子掺杂到该基质中后, $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7$ 晶体在键长以及键角上的扭曲度均较小,结构刚性良好。晶体结构刚性的增强往往都会在一定程度上提高荧光粉的热稳定性,而且优异的发光热稳定性对发光二极管的应用具有重要意义。

如图7所示,我们测得了在 370 nm 激发下

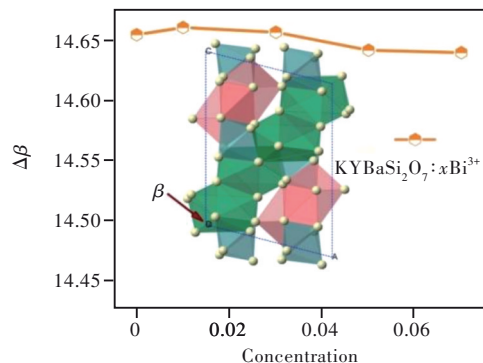


图 6 $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:x\text{Bi}^{3+}$ 中晶体的 $\Delta\beta$ 值

Fig. 6 $\Delta\beta$ values of $\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:x\text{Bi}^{3+}$ crystal

$\text{KYBaSi}_2\text{O}_7:0.02\text{Bi}^{3+}$ 的温度光谱,步长为 25 K,温度从室温上升至 475 K 过程中由于热猝灭,

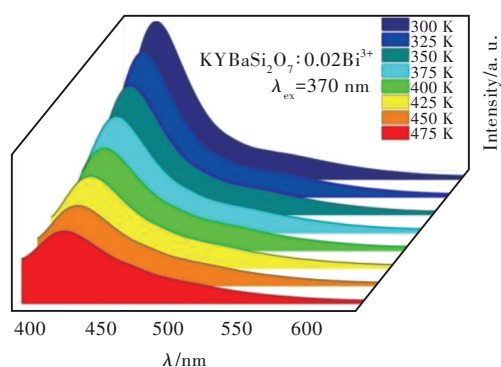


图 7 KYBaSi₂O₇:0.02Bi³⁺ 的温度光谱

Fig. 7 Temperature spectra of KYBaSi₂O₇:0.02Bi³⁺

样品的相对发射强度随温度的升高而逐渐减小。温度稳定性如图 8(a) 所示, 荧光粉 KYBaSi₂O₇:0.02Bi³⁺ 在 400 K 时仍能保持室温强度的 64%, 450 K 时仍能保持室温强度的 45%, 表现

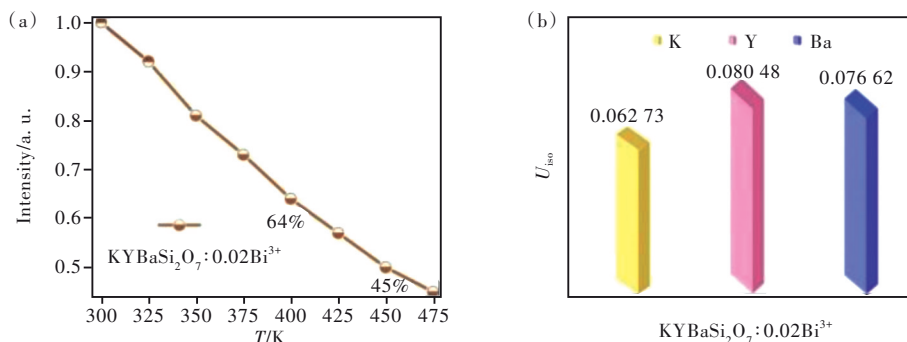


图 8 (a) 样品在不同温度下相对发光强度与初始强度的比值变化; (b) 样品中不同配位处原子位移参数 U_{iso} 的值。

Fig. 8 (a) Changes in the ratio of the relative luminescence intensity to the initial intensity of the sample at different temperatures. (b) Values of the atomic displacement parameter U_{iso} at different coordination points in the sample.

将 KYBaSi₂O₇:Bi³⁺ 荧光粉和商用红色荧光粉 ((Sr,Ca)AlSiN₃:Eu²⁺) 以及商用绿色荧光粉 ((Sr,Ba)₂SiO₄:Eu²⁺) 混合, 与 370 nm 近紫外芯片

封装, 得到了白光 LEDs, 其工作电压和电流分别为 3.7 V 和 59.9 mA。封装方法为将荧光粉与环氧树脂按一定比例混合并搅拌, 然后把混

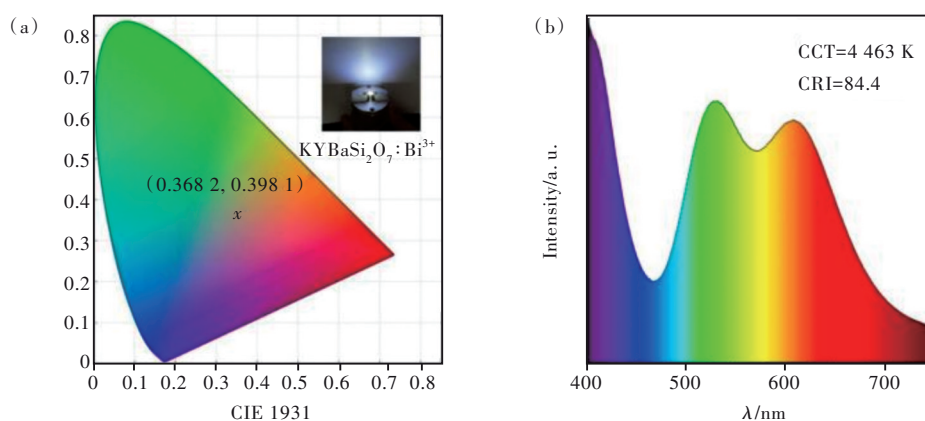


图 9 (a) LED 器件的色坐标以及器件的照明图片; (b) KYBaSi₂O₇:Bi³⁺ 和商用荧光粉结合紫外 LED 芯片 (370 nm) 所得白光 LEDs 的电致发光光谱。

Fig. 9 (a) Color coordinates of LED devices and illumination images of the devices. (b) Electroluminescence spectrum of white LEDs from KYBaSi₂O₇:Bi³⁺ and commercial phosphor combined with UV LED chip (370 nm).

出良好的热稳定性, 说明 KYBaSi₂O₇:0.02Bi³⁺ 具有良好的结构刚性。George 等利用 Debye 温度 ($\theta_{D,i}$) 来表示晶格的刚性, 根据各向同性原子位移参数, 利用高温近似计算了晶体学上不同原子的 Debye 温度^[27-28]:

$$\theta_{D,i} = \sqrt{\frac{3h^2TN_A}{A_i k_B U_{iso,i}}}, \quad (4)$$

从公式中可以看出, Debye 温度与原子位移参数 (U_{iso}) 成反比关系。利用前面的精修数据可以获取相关参数, 相关的精修数据见补充文件中附表 S1~S4, KYBaSi₂O₇ 晶体中各格位的 U_{iso} 值如图 8(b) 所示。更小的 U_{iso} 对应较高的 Debye 温度, 较高的 Debye 温度对应较高的结构刚性, 因此进一步证明了 KYBaSi₂O₇ 为 Bi³⁺ 离子提供了相对对称的局部晶格环境, 具有较高的刚性。

合均匀的荧光胶点在 LED 芯片上,再送入烤箱烘干即完成了封装。图 9(a)中插图为器件照片,器件的色坐标为(0.368 2,0.398 1);图 9(b)为器件的电致发光光谱,可以看出器件的色温 CCT 为 4 463 K,显色指数 CRI 为 84.8。这些结果表明 KYBaSi₂O₇:Bi³⁺ 荧光粉在白光 LEDs 领域有潜在应用价值。

4 结 论

本文采用高温固相法合成了 KYBaSi₂O₇:Bi³⁺ 蓝色荧光粉,研究了其发光特性。在 370 nm 光激

发下,呈现覆盖 380~600 nm 的宽带发射,主峰为 418 nm,材料具有良好的热稳定性。将 KYBaSi₂O₇:Bi³⁺ 和商用荧光粉混合,与近紫外 LED 芯片封装,得到了白光 LEDs,其 CIE 坐标为(0.368 2,0.398 1),色温为 4 463 K,显色指数为 84.8。研究结果表明,KYBaSi₂O₇:Bi³⁺ 是一种具有应用潜力的蓝色荧光粉。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220109>.

参 考 文 献:

- [1] 王林香,赵海琴,孙德方. Mg²⁺、Zn²⁺掺杂 CaWO₄:Eu³⁺ 荧光粉的发光性质 [J]. 发光学报, 2020,41(1):23-30.
WANG L X,ZHAO H Q,SUN D F. Luminescent properties of CaWO₄:Eu³⁺ phosphors doped with Mg²⁺ or Zn²⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(1):23-30. (in Chinese)
- [2] DANG P P,LIU D J,LI G G, *et al.* Recent advances in bismuth ion-doped phosphor materials: structure design, tunable photoluminescence properties, and application in white LEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020,8(16):1901993-1-33.
- [3] XIA Z G,XU Z H,CHEN M Y, *et al.* Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors [J]. *Dalton Trans.*, 2016,45(28):11214-11232.
- [4] TAKEDA T,XIE R J,SUEHIRO T, *et al.* Nitride and oxynitride phosphors for white LEDs: synthesis, new phosphor discovery, crystal structure [J]. *Prog. Solid State Chem.*, 2018,51:41-51.
- [5] WANG L,XIE R J,SUEHIRO T, *et al.* Down-conversion nitride materials for solid state lighting: recent advances and perspectives [J]. *Chem. Rev.*, 2018,118(4):1951-2009.
- [6] LIN C C,LIU R S. Advances in phosphors for light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011,2(11):1268-1277.
- [7] XIA Z G,LIU Q L. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2016,84:59-117.
- [8] 吴占超,刘杰,侯万国. 白色发光二极管用蓝色荧光粉的研究进展 [J]. 材料导报, 2009,23(S2):105-108.
WU Z C,LIU J,HOU W G. Progress in research on blue-emitting phosphors for white-emitting diodes [J]. *Mater. Rev.*, 2009,23(S1):105-108. (in Chinese)
- [9] 周勤勤,王梦霞,王忆. 稀土离子掺杂蓝色荧光粉的研究进展 [J]. 广州化工, 2019,47(24):20-29.
ZHOU Q Q,WANG M X,WANG Y. Research progress on rare earth ion doped blue phosphors [J]. *Guangzhou Chem. Ind.*, 2019,47(24):20-29. (in Chinese)
- [10] GEORGE N C,DENAULT K A,SESHADRI R, *et al.* Phosphors for solid-state white lighting [J]. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2013,43:481-501.
- [11] 田少华. 用于白光 LED 的 KNaCa₂(PO₄)₂:Eu²⁺ 蓝色荧光粉的发光特性 [J]. 光电子·激光, 2015,26(3):519-522.
TIAN S H. Luminescent properties of blue emitting phosphor KNaCa₂(PO₄)₂:Eu²⁺ for white LEDs [J]. *J. Optoelectron. Lasers*, 2015,26(3):519-522. (in Chinese)
- [12] HOU J S,JIANG W Z,FANG Y Z, *et al.* Red-emitting Ca₉Al(PO₄)₇:Ce³⁺, Mn²⁺ phosphor with energy transfer prepared by solid state reaction [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2012,1(2):R57-R61.
- [13] HOERDER G J,SEIBALD M,BAUMANN D, *et al.* Sr[Li₂Al₂O₂N₂]:Eu²⁺—a high performance red phosphor to brighten the future [J]. *Nat. Commun.*, 2019,10(1):1824-1-9.
- [14] DUTZLER D,SEIBALD M,BAUMANN D, *et al.* Alkali lithosilicates: renaissance of a reputable substance class with surprising luminescence properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018,57(41):13676-13680.
- [15] 王金迪,黄帅,尚蒙蒙. Eu²⁺掺杂 UC₄C₄-型窄带发射荧光材料的研究进展及应用 [J]. 发光学报, 2020,41(10):

- 1214-1233.
- WANG J D, HUANG S, SHANG M M. Advances in Eu^{2+} doped UCr_4C_4 -type phosphors with narrow-band emissions and their applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(10): 1214-1233. (in Chinese)
- [16] 赵鸣. Eu^{2+} 掺杂 UCr_4C_4 型硅酸盐发光材料的结构与发光性能研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
- ZHAO M. *Structure Design and Luminescence Properties of Eu^{2+} Doped UCr_4C_4 Silicate Luminescent Materials* [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021. (in Chinese)
- [17] DANG P P, YANG W, ZHANG Q Q, *et al.* (INVITED) Narrow-band violet and blue emission of Bi^{3+} in $\text{M}_{10}\text{P}_6\text{O}_{25}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}$) based on highly symmetric crystal structure [J]. *Opt. Mater. X*, 2022, 13: 100136.
- [18] 魏忆, 李国岗. 高对称性晶体结构中实现 Bi^{3+} 窄带蓝光发射 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1365-1375.
- WEI Y, LI G G. Narrow-band blue emission of Bi^{3+} based on high crystal structure symmetry [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1365-1375. (in Chinese)
- [19] HUANG D Y, DANG P P, LIAN H Z, *et al.* Luminescence and energy-transfer properties in $\text{Bi}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ codoped $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ double-perovskite phosphors for white-light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(22): 15507-15519.
- [20] RAY S, TADGE P, DUTTA S, *et al.* Synthesis, luminescence and application of $\text{BaKYSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$: a new blue-emitting phosphor for near-UV white-light LED [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(7): 8334-8343.
- [21] WANG Y C, DING J Y, WANG Y H. Preparation and photoluminescence properties with the site-selected excitations of Bi^{3+} -activated $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_9$ phosphors [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, 100(6): 2612-2620.
- [22] CHEN M Y, XIA Z G, MOLOKKEEV S, *et al.* Tuning of photoluminescence and local structures of substituted cations in $x\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2-(1-x)\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(3): 1430-1438.
- [23] 敬小龙, 朱达川, 曹仕秀, 等. $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的制备和发光性能研究 [J]. *发光学报*, 2014, 35(4): 409-412.
- JING X L, ZHU D C, CAO S X, *et al.* Preparation and luminescence properties of $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(4): 409-412. (in Chinese)
- [24] LIU D J, YUN X H, LI G G, *et al.* Enhanced cyan emission and optical tuning of $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Bi}^{3+}$ for high-quality full-spectrum white light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(22): 2001037.
- [25] JI H P, WANG L, MOLOKKEEV S, *et al.* Structure evolution and photoluminescence of $\text{Lu}_3(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors: new yellow-color converters for blue LED-driven solid state lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(28): 6855-6863.
- [26] BAUR W H. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group [J]. *Acta Cryst. Sect. B*, 1974, 30(5): 1195-1215.
- [27] GEORGEN C, BIRKEL A, BRGOCH J, *et al.* Average and local structural origins of the optical properties of the nitride phosphor $\text{La}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{N}_{11}$ ($0 < x \leq 3$) [J]. *Inorg. Chem.*, 2013, 52(23): 13730-13741.
- [28] GEORGEN C, PELL A J, PAGE K, *et al.* Local environments of dilute activator ions in the solid-state lighting phosphor $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(20): 3979-3995.



付素月(2001-), 女, 河北石家庄人, 在读本科生, 主要从事发光材料及其应用方面的研究。
E-mail: 1678720079@qq.com



李盼来(1978-), 男, 河北河间人, 博士, 教授, 博士生导师, 2014年于北京交通大学获得博士学位, 主要从事发光材料及其应用方面的研究。
E-mail: li_panlai@126.com



王志军(1979-), 女, 河北沧州人, 博士, 教授, 博士生导师, 2016年于北京交通大学获得博士学位, 主要从事发光材料及其应用方面的研究。
E-mail: wangzj1998@126.com