固态照明用 $Li_2Gd_4(MoO_4)_7:Sm^{3+}$ 橙红色 荧光粉的结构和发光特性^{*}

禄靖雯1) 赵瑾1)† 张永春1) 涂茹婷1) 刘馥妮1) 冷稚华2)

(西安建筑科技大学理学院,西安 710055)
 (西安建筑科技大学化学与化工学院,西安 710055)
 (2024 年 7 月 21 日收到; 2024 年 8 月 9 日收到修改稿)

白光 LED 具有广阔的应用前景与市场需求,而红色荧光粉对改善器件性能至关重要.本文采用高温固相法制备了一系列 Li₂Gd_{4-x}Sm_x(MoO₄)₇ (x = 0.01—0.13) 荧光粉,利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱和荧光光谱仪对样品进行了表征.在 406 nm 激发下,Li₂Gd₄(MoO₄)₇:Sm³⁺荧光粉的发射峰分别位于 563,598,645,706 nm 处,这是由于 Sm³⁺的 4f-4f 跃迁引起的.当 Sm³⁺浓度为 0.07 时发光最强,浓度猝灭主要归因于电偶极-电偶极相互作用.随着 Sm³⁺浓度的增大,荧光寿命逐渐缩短.温度依赖性发射光谱研究发现,当温度为 423 K 时,Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺的发射强度依然保持在 298 K 时的 79%,显示了样品优良的热稳定性.CIE 色度图确认了该荧光粉的发射位于橙红色区域.进一步利用最佳样品制作了白光 LED,其 CIE 色坐标为 (0.3788, 0.3134),位于白光圈内.研究表明 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:Sm³⁺荧光粉是一种很有前途的白光 LED 用橙红色荧光粉.

关键词:荧光粉,发光性能,LED,Sm³⁺
PACS: 42.70.-a,78.55.-m,33.50.Dq,87.15.mq
CSTR: 32037.14.aps.73.20241017

DOI: 10.7498/aps.73.20241017

1 引 言

发光二极管 (light emitting diodes, LEDs) 具 有发光效率高、环保无污染、工作寿命长、体积小、 抗震、制备方法简单等优势,近年来在全固态照 明领域发展迅速,具有广泛的应用前景^[1,2].在白 炽灯、荧光灯、高强度气体放电灯之后,LED 是 公认的第4代人工照明光源^[3-5].到目前为止,大 多数商业白光 LED (WLED) 是通过黄色荧光粉 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺组合蓝色芯片 InGaN 来实现的,这 种方法由于缺少红色成分,出现了显色指数低 (<75) 和色温高 (4500—8000 K) 的问题^[6,7]. 另一 种方案是利用近紫外 LED 芯片激发红、绿、蓝三 基色荧光粉, 复合产生白光^[8,9]. 这种方法可以得到 色温较低、显色指数较高的白光, 受到了广泛的关 注和研究. 商业蓝色荧光粉如 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 和商业绿色荧光粉 (Ba, Sr)₂SiO₄:Eu²⁺等具有良好 的发光性能, 相比之下, 红色发光材料的发展尚显 不足^[10]. 鉴于此, 开发性能卓越的红色荧光材料, 对 于推动高性能 WLED 发展具有至关重要的意义.

稀土离子掺杂荧光材料在照明、显示、显像、 医学放射学图像和记录等领域有着普遍的应用,其 中 Eu³⁺, Sm³⁺, Pr³⁺掺杂的发光材料能够发出红光

© 2024 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 11804265)、陕西省重点科技创新团队项目 (批准号: 2022TD-30) 和陕西省自然科学基础研究计划 (批准号: 2024JC-YBMS-384) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhaojin@xauat.edu.cn

或橙红色光^[11]. Eu³⁺是高效经典的激活剂, 其特征 发射归属于 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J} (J = 0 - 4)$ 跃迁 ${}^{[12]}$. Sm³⁺ 能够吸收紫外光,在 500-750 nm 之间产生橙红 光特征发射[13],还具有成本低廉、光谱范围广等优 点,这些特性使得 Sm3+掺杂的荧光粉成为实现低 色温和高显色指数的理想选择. 在稀土掺杂荧光粉 的设计中,基质的选择也同样重要.通过选择如硼 酸盐、硅酸盐、钨酸盐、钼酸盐等化学组成各异的 基质,从而制备出发光效率更高的新型荧光粉^[14,15]. 钼酸盐由于合成温度较低、发光性能好、稳定性 高、紫外区强吸收和声子能量较小等优势成为一种 广为研究的基质材料[16].因此,制备出发光性能良 好的 Sm³⁺活化钼酸盐荧光粉具有重要的研究意 义. Yang 等^[17] 报道了 K₅La(MoO₄)₄:Sm³⁺荧光粉 能够发射红光,在固态照明中有实际应用价值.关 丽等^[18] 也报道了 LiGd(MoO₄)₂:Sm³⁺荧光粉是一 种较好的用于白光 LED 的红色发光材料.

本文选取的基质是白钨矿结构的钼酸盐 Li₂ Gd₄(MoO₄)₇,采用高温固相法合成了一种新型荧 光粉 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:Sm³⁺. 研究了样品的晶体结 构、微观形貌和元素组成,系统地探讨了 Sm³⁺掺杂 样品的光致发光光谱、能量传递机制、荧光衰减光 谱、CIE 色度坐标. 还借助变温光谱分析, 深入研 究了荧光粉的热猝灭特性, 进一步制作了白光 LED 器件, 旨在探索其作为白光 LED 红色组分的应用 价值.

2 实 验

本文采用高温固相法合成了系列荧光粉 Li₂ Gd_{4-x}Sm_x(MoO₄)₇ (x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13). 以 Li₂CO₃ (A.R.), Gd₂O₃ (99.99%), MoO₃ (A.R), Sm₂O₃ (99.9%) 为原料合成样品. 样 品制备过程首先根据化学计量比计算得出各部分 原料质量,在分析天平上称重;其次将样品放入玛 瑙研钵中持续研磨 1 h,将各原料充分混合和细化; 随后,把不同掺杂浓度样品依次装入坩埚,并用马 弗炉预设 500 °C 烧结 2 h,取出烧制样品研磨后再 次预设 850 °C 烧结 5 h,待其冷却至室温后取出, 再次研磨细化,便于后续测试.

实验中的 X 射线衍射 (XRD) 由布鲁克 AXS 有限公司 (Bruker AXS GmbH) Bruker D8型 X 衍射仪测得, 辐射源为 Cu 靶, $\lambda = 0.1541$ Å, 2 θ 测试范围为-10°—168°, 最小步长为 0.0001°, 电压 40 kV, 电流 40 mA. 扫描电子显微镜 (SEM) 和能 量 色散 X 射线 光谱 (EDS) 利用卡尔蔡司 (上 海)管理有限公司 TY2020005190 型的场发射扫 描电子显微镜分析测得, 二次电子像的最高分辨率 为 0.5 nm @15 kV, 0.9 nm @1 KV (非样品台减 速模式下). 研究样品的 X 射线光电子能谱(XPS) 使用的是 PHI 生产的 X 射线光电子能谱(XPS) 使用的是 PHI 生产的 X 射线光电子能谱仪 (PHI VersaProbe 4)测得. 样品的激发光谱、发射光谱、 荧光寿命和变温光谱由爱丁堡仪器公司的 Edinburgh-FLS920 型荧光分光光度计测得.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 1(a) 给出了 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺ (x = 0.01, 0.07, 0.13) 荧光粉的 XRD 衍射图以及标准 比对卡. 由图 1(a) 可知检测到的衍射峰位置与 Na_{0.5}Gd_{0.5}MoO₄ 标准卡 (PDF#25-0829) 相对应, 没有其他的杂峰出现, 合成的样品均为纯相^[20]. Li₂ Gd₄(MoO₄)₇ 的晶体参数为 a = b = 5.204 Å, c = 11.394 Å和 $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, V = 308.568 Å³, Z = 4, 其中 V代表晶胞体积, Z代表单位晶胞中 所含的化学式分子数, 与 Na_{0.5}Gd_{0.5}MoO₄ 的数据 吻合^[19-21]. 由于 Sm³⁺ (CN = 6, R = 0.958 Å) 的 半径与基质中的 Gd³⁺ (CN = 6, R = 0.936 Å) 半 径大小相似, 其中 CN 代表配位数, R代表离子半 径, Sm³⁺进入晶格后取代价态相同的 Gd³⁺的位置, 并没有引起晶格的太大变化^[22,23].

图 1(b) 为 Li₂Gd₄(MoO₄)₇ 的晶体结构图.可 知 Li₂Gd₄(MoO₄)₇ 属于单相的四方晶系白钨矿结 构,空间群为 *I*41/*a*(88).1个 Mo 和 4个 O 构成四 面体结构,并通过共点的方式连接.Mo⁶⁺离子被 MoO₄²⁻ 基团中的 O²⁻离子包裹,形成对称稳定的四 面体结构.沿着 [1,1,1] 方向,晶体结构和原子的排 列方式与八面体四边形双锥晶体具有四方对称性^[24]. 此外,相对较小的 Li⁺半径可能导致较大的晶格畸 变,这种变形有利于 (MoO₄)²⁻基质向稀土离子传 递能量,并释放出更强的特征荧光^[19].

图 2(a) 为 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺的 SEM
图,可以看出,高温固相法制成的样品为无规则絮
凝结构的小颗粒,粒径大约为 20 μm 以下.图 2(b)—
(f) 为 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺的元素分布图,可



图 1 样品的物相分析与结构 (a) $Li_2Gd_4(MoO_4)_7:xSm^{3+}$ (x = 0.01, 0.07, 0.13)的 XRD 图谱; (b) $Li_2Gd_4(MoO_4)_7$ 的晶体结构 Fig. 1. Phase analysis and structrue of samples: (a) XRD patterns of $Li_2Gd_4(MoO_4)_7:xSm^{3+}$ (x = 0.01, 0.07, 0.13); (b) crystal structure of $Li_2Gd_4(MoO_4)_7$.



图 2 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺荧光粉的形貌分析 (a) SEM 图; (b)—(g) 各元素分布图和 EDS 能谱图 Fig. 2. Morphology analysis of Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺: (a) SEM image; (b)–(g) distribution of elements and EDS energy spectrum.

以看出 Li, Gd, Mo, O, Sm 元素都均匀地分布在 样品, 说明 Sm³⁺成功掺杂到基质中.图 2(g) 为 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺的 EDS 能谱图,可以清 晰地看到 Gd, Mo, O和 Sm 元素的特征峰,而 Li 元素之所以没被 EDS 测量到是因为其在 X 射线 能谱中的对应能量太小了^[25].结果进一步说明 Sm³⁺ 替换 Gd³⁺进入 Li₂Gd₄(MoO₄)₇ 基质中,成功合成 了 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺荧光粉.

为了更好地研究 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺样 品的各种元素组成和氧化态,测试了样品的 XPS 全谱和 XPS 精细谱^[26]. 图 3(a) 为 Li₂Gd₄(MoO₄)₇: 0.07Sm³⁺荧光粉的 XPS 全谱,图中对应的结合能 证实了样品中 Li, Gd, Mo, O, Sm 的存在,表明 Sm³⁺ 已经成功进入基体晶格^[27]. 图 3(b)—(f) 为各元素 的 XPS 精细谱,可以观察到 Li (1s), Gd (4d), Mo (3d), O (1s), Sm (3d)和 C (1s)的结合能^[28].如 图 3(f)所示, Sm³⁺的 ³d_{5/2}能级对应的结合能是 1083.36 eV,这是由掺杂部位的 Sm—O 键引起 的^[29].如图 3(b)所示, 基质内 Li(1s) 对应峰的结 合能为 55.38 eV 和 66.63 eV;在图 3(c)中, Gd(4d) 对应峰的结合能为 141.38, 143.75, 147.50 eV;在 图 3(d)中, Mo(3d) 为双峰,结合能分别为 232.13 eV 和 235.25 eV; 如图 3(e) 所示, O(1s) 为单峰,结合能 为 530.13 eV,说明 530.13 eV 的峰归属为晶格氧^[29].

3.2 荧光光谱分析

图 4(a) 是 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺ (x = 0.01— 0.13) 荧光粉在 645 nm 监测下的激发光谱,由一 个宽带和一系列尖锐峰组成.在 250—340 nm 范 围内,宽带是由于 (MoO₄)²-基团的吸收与 Sm³⁺-O²⁻



图 3 (a) Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺荧光粉 XPS 全谱; (b)—(f) Li 1s, Gd 4d, Mo 3d, O 1s 和 Sm 3d 核心级频谱 Fig. 3. (a) Full XPS spectrum of Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺ phosphor; (b)–(f) Li 1s, Gd 4d, Mo 3d, O 1s and Sm 3d core-level spectra.

电荷转移带 (charge transfer band, CTB) 重叠组 成的^[30]. 在 340—550 nm 范围内出现—系列与 Sm³⁺ 的 f-f 跃迁相关的特征峰,在 347,365,378,406, 420,442,468 nm 处对应 ${}^{6}\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^{4}\text{H}_{9/2}, {}^{6}\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^{4}\text{D}_{3/2},$ ${}^{6}\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^{4}\text{D}_{1/2}, {}^{6}\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^{4}\text{F}_{7/2}, {}^{6}\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^{4}\text{M}_{19/2}, {}^{6}\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^{4}\text{G}_{9/2}, {}^{6}\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{13/2}$ 的特征跃迁,其中最强激发峰 在 406 nm 处^[31]. 随着 Sm³⁺掺杂浓度的增大,强度 随之增强但形状和峰位没有发生变化. 在 406 nm 激发下,Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺ (x = 0.01—0.13) 荧光粉的发射光谱如图 4(b) 所示,当浓度为 0.07 时荧光粉发光强度达到最强. 光谱的主要发射 峰有 4 个,分别是 563 nm (${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{5/2}$),598 nm (${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{7/2}$),645 nm (${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$),706 nm (${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{11/2}$).

为了更清楚观察发射谱的最佳掺杂浓度以及 Sm³⁺的掺杂对发射强度的影响,图 5(a)给出了 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺ (x = 0.01—0.13) 荧光粉的 三维发射光谱. 由图 5(a) 可知,发光光谱的形状和



图 4 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺ (x = 0.01-0.13) 样品的荧光光谱 (a) 激发光谱; (b) 发射光谱

Fig. 4. Fluorescence spectra of $Li_2Gd_4(MoO_4)_7:xSm^{3+}$ (x = 0.01–0.13) samples: (a) Excitation spectra; (b) emission spectra.



图 5 (a) Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺ (x = 0.01—0.13) 的发射光谱; (b) 发射强度与 Sm³⁺掺杂浓度的关系图; (c) lg(I/x) 与 lg(x) 的关系 曲线; (d) Sm³⁺的掺杂浓度与 598, 645 nm 处发射峰积分面积关系图

Fig. 5. (a) Emission spectra of $\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7:x\text{Sm}^{3+}$ (x = 0.01-0.13); (b) the relationship between emission intensity and Sm^{3+} doping concentration; (c) $\lg(I/x)-\lg(x)$; (d) the relationship between the concentration of Sm^{3+} and the emission integral intensity at 598 nm and 645 nm.

位置在不同 Sm³⁺掺杂浓度的条件下没有明显变 化. 根据 Sm³⁺在基质中掺杂浓度的变化绘制积分 发射强度折线图如图 5(b) 所示. 由图 5(b) 能够更 直观得出, 荧光粉发射强度随 Sm³⁺掺杂浓度的增 大而增强, 且当发射强度最强时, 掺杂浓度为 0.07. 之后荧光粉发射强度下降是因为 Sm³⁺浓度的增 大, Sm³⁺离子之间的距离变小, 通过非辐射能量转 移导致能量吸收增大,从而造成浓度猝灭[32].

非辐射能量转移是从一个 Sm³⁺离子转移到另 一个 Sm³⁺离子, 因此非辐射能量转移会随着 Sm³⁺ 离子之间的距离缩短而逐渐占据主导地位 ^[31]. 根 据 Blasse 的理论, 当 $R_c > 5$ Å时, 非辐射能量转 移主要是由电多极相互作用引起的; 当 $R_c < 5$ Å 时, 主要是由交换相互作用引起非辐射能量转移. 计算公式如下[33]:

$$R_{\rm c} = 2 \left[\frac{3V}{4\pi X_{\rm c} N} \right]^{1/3},\tag{1}$$

其中, R_c 为 Sm³⁺离子能量转移的临界距离; N 为单 位晶胞中可以被 Sm³⁺占据的阳离子格位数 (N = 4); V 为单位晶胞的体积 (V = 308.568 Å³), X_c 为最 佳掺杂浓度. 根据 (1) 式可求得 $R_c \approx 20.35$ Å, 大 于 5 Å说明是浓度猝灭机理是由于电多极相互作 用引起的.

Sm³⁺之间的相互作用机理可以用能量转移理论 方程来计算,样品的 lg(*I*/*x*) 与 lg(*x*) 的关系如下^[34]:

$$\lg (I/x) = C - (\theta/3) \lg x, \qquad (2)$$

其中, *I* 为照明强度, θ 为多级-多级相互作用函数, *x* 为不小于 Sm³⁺离子临界掺杂的浓度, *C* 为常数. 根据不同的 θ 值, 电多极相互作用可分为 3 种, 即 电偶极-电偶极 ($\theta = 6$)、电偶极-电四极 ($\theta = 8$)、 电四极-电四极相互作用 ($\theta = 10$)^[35]. 如图 5(c) 所 示, 拟合斜率 $-\theta/3 \approx -1.90$, 即 $\theta = 5.7$, 与 6 最为 接近, 进一步说明由电偶极-电偶极相互作用引起 了 Sm³⁺浓度猝灭.

图 5(d) 是 598, 645 nm 处发射峰积分面积在 不同 Sm³⁺掺杂浓度时的强度图. ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{7/2}$ 发射 跃迁为磁偶极子跃迁,表现出橙色发光; ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow$ ${}^{6}H_{9/2}$ 发射跃迁为电偶极子跃迁,这种跃迁与 Sm³⁺ 周围的局部结构有关 [³⁶]. Sm³⁺在 Li₂Gd₄(MoO₄)₇ 晶场中以 ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$ 的电偶极子 (electric dipole, ED) 转变为主,其相对强度取决于周围的晶体场 [³⁷]. 此外,随着 Sm³⁺离子掺杂浓度的增大, ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$ 和 ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$ 跃迁的相对贡献趋势变化相同,这表 明引入 Sm³⁺离子没有对结构对称性造成破坏 [³⁷].

3.3 荧光寿命和发射机理

为了进一步研究能量传递过程,图 6(a) 给出了 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺(x = 0.01—0.13) 系列荧光 粉在 645 nm 处的荧光衰减曲线 ($\lambda_{ex} = 406$ nm). 寿命衰减曲线可用 (3) 式拟合^[38]:

$$I = I_0 + C \exp\left(-t/\tau\right),\tag{3}$$

式中, I 为发光强度, I_0 为初始发射强度, τ 为衰变 通道的寿命值, C 为拟合常数. 根据上述拟合方程, Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺ (x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11 和 0.13) 荧光粉的寿命分别为 0.59, 0.58, 0.57, 0.52, 0.51, 0.46, 0.39 ms. 从图 6(a) 可以看 出随着 Sm³⁺离子掺杂浓度的增大, Sm³⁺的荧光寿 命从 0.59 ms 降到 0.39 ms, 表明 Sm³⁺离子之间的 非辐射能量转移和自吸收速率随之增大^[38,39].

图 6(b) 描述了荧光粉中 Sm³⁺在 406 nm 激发 下的能级跃迁. 图中 Sm³⁺在⁶H_{5/2} 基态的电子通过 吸收辐射能量分别跃迁到 ${}^{4}H_{9/2}$, ${}^{4}D_{J}$ (J = 3/2, 1/2), ${}^{4}F_{7/2}$, ${}^{4}M_{19/2}$, ${}^{4}G_{9/2}$, ${}^{4}I_{13/2}$ 激发态, 这些被激发 的电子通过非辐射跃迁弛豫到 ${}^{4}G_{5/2}$ 能级 [40]. Sm³⁺ 可以从激发态 (${}^{4}G_{5/2}$) 发生跃迁到基态 (${}^{6}H_{5/2}$, ${}^{6}H_{7/2}$, ${}^{6}H_{9/2}$ 和 ${}^{6}H_{11/2}$), 导致光子能量在 563, 598, 645, 706 nm 处通过发射被释放. 此外, Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07 Sm³⁺荧光粉的浓度猝灭效应导致其非辐射能量通 过交叉弛豫通道耗散^[41].

3.4 热稳定性

由于荧光粉的温度依赖性对白光 LED 的发光 性能和使用寿命有重要影响,因此热稳定性与荧光粉 的应用密切相关^[42].图 7(a) 所示为 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:



图 6 荧光衰减曲线和发光机理 (a) Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺ (x = 0.01—0.13) 系列样品在 645 nm 处的寿命衰减曲线 ($\lambda_{ex} = 406$ nm); (b) Sm³⁺的能级跃迁图

Fig. 6. Fluorescence attenuation curves and luminescence mechanism: (a) Lifetime decay curves of $\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7: x \text{Sm}^{3+}$ (x = 0.01-0.13) at 645 nm ($\lambda_{ex} = 406$ nm); (b) energy level transition diagram of Sm^{3+} .

0.07Sm³⁺荧光粉在 298—448 K 测试温度范围内的 发射光谱.随着温度的升高,发射光谱峰的位置不 发生位移,而发射光谱强度由于热猝灭效应逐渐降 低.从图 7(b)可以更直观看出,由于热淬灭效应, 发射强度随着温度的升高逐渐降低^[43].由于温度 升高,激发态到基态的无辐射跃迁概率增大,从而 导致发生热猝灭效应^[44].由图 7(c)可以看出,荧光 粉在 423 K 的发光强度仍能保持在 298 K 的 79%, 表明 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺荧光粉具有良好的 耐热性.

图 7(d) 为 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺荧光粉的 ln[(*I*₀/*I*) - 1] 随 10000/*T* 的关系图.为了进一步研 究热猝灭的影响,发光强度随温度变化可以用 Arrhenius 公式来描述^[45]:

$$I_{\rm T} = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\rm B}T}\right)},\tag{4}$$

其中, I_0 为初始强度, I_T 为给定温度下的强度, A为常数, k_B 为玻尔兹曼常数 (8.629×10⁻⁵ eV/K), T 为温度, ΔE 为热猝灭的热活化能. 结果表明拟 合斜率为-0.336, 呈线性关系. 根据 (4) 式可知, 样 品的热猝灭活化能为 0.336 eV. 因此, 所制备的荧 光粉热稳定性良好.

3.5 色坐标 CIE

在 406 nm 激发下, Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺ (x = 0.01-0.13) 荧光粉的 CIE 坐标位于橙红色区域, 如图 8(a) 所示, 色坐标约为 (0.6315, 0.3679). 图 8(b) 为相应的色度坐标 x, y 点线图, 可以更直观地看出 不同浓度的样品的色坐标几乎没有变动. 色坐标的 标准差可由 (5) 式和 (6) 式计算 ^[46]:

$$\Delta x = \frac{1}{n} \left[(x_1 - x)^2 + (x_2 - x)^2 + \dots + (x_n - x)^2 \right],$$
(5)

$$\Delta y = \frac{1}{n} \left[(y_1 - y)^2 + (y_2 - y)^2 + \dots + (y_n - y)^2 \right], \ (6)$$

其中, Δx 和 Δy 为标准差, x_n 和 y_n 为不同 Sm³⁺浓 度下的 CIE 色度坐标, x和 y为 CIE 色度坐标的



图 7 (a) $Li_2Gd_4(MoO_4)_7$:0.07Sm³⁺荧光粉在不同温度下的发光光谱; (b) 样品在 298—448 K 范围内的热行为映射图; (c) 归一化 发光强度随温度的变化; (d) $ln[(I_0/I) - 1] = 10000/T 关系$

Fig. 7. (a) Luminescence spectra of $\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$:0.07Sm³⁺ phosphor at different temperatures; (b) the thermal behavior mapping diagram of sample in the range of 298–448 K; (c) the normalized luminescence intensity varies with temperature; (d) the relationship between $\ln[(I_0/I) - 1]$ of phosphor and 10000/T.



图 8 (a) Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺ (x = 0.01—0.13) 荧光粉在 406 nm 激发下的色坐标图; (b) Li₂Gd₄(MoO₄)₇:xSm³⁺ (x = 0.01—0.13) 的色度坐标 x, y 点线图

Fig. 8. (a) Color coordinates of $\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$: $x\text{Sm}^{3+}$ (x = 0.01-0.13) excited at 406 nm; (b) the chromaticity coordinates x, y point plot of $\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$: $x\text{Sm}^{3+}$ (x = 0.01-0.13).

平均值, x = 0.6314, y = 0.3679. 横坐标 x 的标准 差 Δx 为 0.0000000457, 纵坐标 y 的标准差 Δy 为 0.0000002, 结果表明 Sm³⁺离子掺杂浓度的增加对 于荧光粉的发光色度影响较小^[46].

为了获得所得化合物清晰的颜色特征,颜色纯 度计算公式如下^[47]:

$$P = \frac{\sqrt{(x - x_{\rm i})^2 + (y - y_{\rm i})^2}}{\sqrt{(x_{\rm d} - x_{\rm i})^2 + (y_{\rm d} - y_{\rm i})^2}} \times 100\%, \quad (7)$$

式中 (x, y), (x_i, y_i) 和 (x_d, y_d) 分别表示合成荧光 粉、标准白光和显性发射的色度坐标.其中, (x_d, y_d) 为主波长对应的色坐标, $(x_i, y_i) = (0.33, 0.33)$, (x, y)的坐标由表 1 所列.结合 (7) 式和表 1 的色坐标数 据,求得色纯度大于 99%,表明 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:

表 1	$\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7:x$	Sm^{3+} (x = 0.0	1—0.13) 的
CIE 色	色度坐标及色纯度		

Table 1. The CIE coordinates and color purity of ${\rm Li_2Gd_4(MoO_4)_7:}x{\rm Sm^{3+}}~(x=0.01{--}0.13).$

Concentration of Sm ³⁺	CIE coordinates (x, y)	Color purity/ $\%$
x = 0.01	(0.6311, 0.3682)	99.77
x = 0.03	(0.6314, 0.3679)	99.86
x = 0.05	(0.6315, 0.3678)	99.89
x = 0.07	(0.6315, 0.3679)	99.89
x = 0.09	(0.6318, 0.3676)	99.98
x = 0.11	(0.6313, 0.3680)	99.83
x = 0.01	(0.6312,0.3681)	99.80

 xSm^{3+} (x = 0.01-0.13) 系列样品具有较高的色 纯度.

3.6 量子效率与 LED 应用

图 9(a) 显示了 Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺的内 量子效率 (IQE), 其计算公式为^[46]

$$I_{\rm IQE} = \frac{\int L_{\rm S}}{\int E_{\rm R} - \int E_{\rm S}},\tag{8}$$

其中 I_{IQE} 为内量子效率, L_S 为 $Li_2Gd_4(MoO_4)_7$:Sm³⁺ 的发射强度, E_R 和 E_S 分别为参比样品 BaSO₄ 和 制备样品的激发光谱强度. 在 406 nm 处激发时, 由 (8) 式计算出室温下 $Li_2Gd_4(MoO_4)_7$:0.07Sm³⁺ 荧光粉的内量子效率约为 26.1%. 此外,为了更准 确地分析荧光粉的应用价值,还需要进一步计算外 量子效率 (EQE), 公式为^[48]

$$I_{\rm EQE} = \alpha_{\rm abs} \times I_{\rm IQE},\tag{9}$$

$$\alpha_{\rm abs} = \left(\int E_{\rm R} - \int E_{\rm S} \right) \Big/ \int E_{\rm R}, \qquad (10)$$

式中, α_{abs} 表示样品的吸收效率. 计算可得 $\alpha_{abs} = 9.03\%$, 外量子效率 $I_{EOE} = 2.36\%$.

为了评估荧光粉的应用潜力,将合成的 Li₂Gd₄ (MoO₄)₇:0.07Sm³⁺样品和适量的商用 YAG:Ce³⁺ 荧光粉混合涂覆在 410 nm 紫外芯片上制成白光 LED 器件. 图 9(b) 是制作的白光 LED 器件的色



图 9 (a) Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺的内量子效率和放大图; (b) 白光 LED 装置的色坐标、电致发光光谱及照片 Fig. 9. (a) Internal quantum efficiency of Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺ and enlarged profile; (b) the color coordinates, electrolumines-

cence spectrum and LED image of the fabricated w-LED.

坐标、实际发光效果照片和电致发光光谱.由 LED 照片可以看出,器件发射出明亮的暖白光.其 CIE 色坐标为 (0.3788, 0.3134),位于白光圈内,色温为 3460 K.所有结果表明,Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺ 荧光粉是一种很有前途的 w-LED 用橙红色荧光粉.

4 结 论

本文采用固相法成功地合成了具有橙红色发 光的 $Li_2Gd_4(MoO_4)_7:xSm^{3+}$ (x = 0.01—0.13) 荧 光粉. XRD 显示该系列荧光粉为纯相: SEM 表明 晶体形貌为 20 µm 以下的不规则块状结构. EDS 证实了荧光粉中存在 Li, Gd, Mo, O, Sm 元素. XPS 研究表明激活剂在宿主位点成功掺杂.在 406 nm 激发下, Sm³⁺掺杂样品发射峰分别位于 563, 598, 645, 706 nm, 其中在 645 nm (⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}) 处呈 现最强的橙红色发射.同时,在Sm3+离子浓度达到 0.07 时产生浓度猝灭, 主要是由电偶极-电偶极相 互作用引起的. 该系列荧光粉的寿命随着 Sm³⁺浓 度的增加从 0.59 ms 降至 0.39 ms. 在温度为 423 K 时, Li₂Gd₄(MoO₄)₇:0.07Sm³⁺荧光粉的发光强度仍 能保持在室温下测量强度的 79% 左右. 该样品的 热猝灭活化能为 0.336 eV, 展现出优异的热稳定 性. 系列样品的色坐标处于橙红色区域. 利用最佳 样品制作了白光 LED, 其 CIE 色坐标为 (0.3788, 0.3134), 色温是 3460 K. 综上所述, Li₂Gd₄(MoO₄)₇: Sm³⁺橙红色荧光粉在白光 LED 方面具有很大应 用前景.

参考文献

- Li X H, Ding J N, Tang Z, Lin X Y, Dong H, Wu A H, Jiang L W 2024 Ceram. Int. 50 20
- [2] Wang L, Zhang Y, Gao D, Sha X, Chen X, Zhang Y, Zhang J, Zhang X, Cao Y, Wang Y, Li X, Xu S, Yu H, Chen B J 2024 *Results Phys.* 56 107238
- [3] Wang G J 2021 M. S. Thesis (Baoding: Hebei University) (in Chinese) [王国静 2021 硕士学位论文 (保定: 河北大学)]
- [4] Wang X R 2020 M. S. Thesis (Harbin: Harbin Institute of technology) (in Chinese) [王新瑞 2020 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [5] Wang G M 2021 M. S. Thesis (Nanjing: Nanjing university of posts and telecommunications) (in Chinese) [王贵民 2021 硕 士学位论文 (南京: 南京邮电大学)]
- [6] Cao R P, Tu Y F, Chen T, Li L, Lan B, Liu R, Luo Z Y, Yi X H 2023 J. Optics-UK. 52 1278
- [7] Dalal H, Kumar M, Kaushik S, Sehrawat P, Sheoran M, Sehrawat N, Malik R K 2023 J. Electron. Mater. 52 2780
- [8] Xiao Z L, Ye J T, Wu B K, Wang F Z, Li J H, Zhang B H, Liu W Z, Han L, You W X 2022 Appl. Phys. A 128 1
- [9] Chauhan V, Dixit P, Pandey P C 2021 J. Rare Earth **39** 1336
- [10] Lu Y, Xu Y C, Meng X G, Lu C D, Yang W B, Wu P P, Liu Y 2024 J. Rare Earth 42 216 (in Chinese) [陆逸, 许英朝, 孟宪 国, 鹿晨东, 杨伟斌, 吴盼盼, 刘月 2024 中国稀土学报 42 216]
- [11] Wang C W, Peng L X, Qin F, Kou M, Wang Y D, Xu L L, Zhang Z G 2024 Opt. Mater. 154 115741
- [12] Zhao J X, Zhang Y, Wang T A, Guan L, Dong G Y, Liu Z Y, Fu N, Wang F H, Li X, 2023 Ceram. Int. 49 29505
- [13] Yang W B, Xiong F B, Yang Y, Zhou Q, Xie L C, Ling S, Luo X 2022 Chin. J. Lumin. 43 879 (in Chinese) [杨伟斌, 熊 飞兵,杨寅,周琼,谢岚驰,凌爽,罗新 2022 发光学报 43 879]
- [14] Ren Y D, Lv S C, 2011 Acta Phys. Sin. 60 087804 (in Chinese) [任艳东, 吕树臣 2011 物理学报 60 087804]
- [15] Zhao C, Meng Q Y, Sun W J 2015 Acta Phys. Sin. 64 107803 (in Chinese) [赵聪, 孟庆裕, 孙文军 2015 物理学报 64 107803]
- [16] Ju Z H, Wei R P, Ma J X, Pang C R, Liu W S 2010 J. Alloys Compds. 507 133
- [17] Yang R Q, Li J, Xie X J, Lian J J, Wang C Y, Li C L, Su H R, Zou Z Q, Xie S A, Yu R J 2024 J. Lumin. 267 120366
- [18] Guan L, Wei W, Liu Chao, Guo S Q, Li X, Yang Z P 2013 J.

Chin. Ceram. Soc. **41** 62 (in Chinese) [关丽,魏伟,刘超,郭树 青,李旭,杨志平 2013 硅酸盐学报 **41** 62]

- [19] Han J W, Lin L, Tong Y Q, Yang F Q, Cao L, Liu X R 2012 *Chin. Rare Earths* 33 50 (in Chinese) [韩建伟, 林林, 童玉清, 羊富强, 曹林, 刘行仁 2012 稀土 33 50]
- [20] Yu Z M, Luo Z Y, Liu X R, Pun E Y B, Lin H 2019 Opt. Mater. 93 76
- [21] Luo Z Y 2020 M. S. Thesis (Dalian: Dalian Polytechnic University) (in Chinese) [骆志杨 2020 硕士学位论文 (大连: 大 连工业大学)]
- [22] Chen J Q, Chen J Y, Zhang W N, Xu S J, Chen L P, Guo H 2023 Ceram. Int. 49 16252
- [23] Jiang K Z, Zhou C, Li W H, Su H R, He D M, Chen X Y, Zhang D, Xie S A, Yu R J 2024 J. Alloys Compds. 980 173518
- [24] Fan M H, Liu S, Yang K, Guo J, Wang J X, Wang X H, Liu Q, Wei B 2020 Ceram. Int. 46 6926
- [25] Cao R P, Wang X T, Jiao Y M, Ouyang X, Guo S L, Liu P, Ao H, Cao C Y 2019 J. Lumin. 212 23
- [26] Ogugua S N, Shaat S K K, Swart H C, Kroon R E, Ntwaeaborwa O M 2019 J. Alloys Compds. 775 950
- [27] Fan X X, Gao Z X, Qu W S, Tian C F, Li J G, Li W, Dong L J, Shi Y L 2022 *Inorg. Chim.* 38 1016 (in Chinese) [樊霞霞, 高志翔, 屈文山, 田翠锋, 李建刚, 李伟, 董丽娟, 石云龙 2022 无 机化学学报 38 1016]
- [28] Kumar I, Gathania A K 2022 J. Mater. Sci. Mater. El. 33 328
- [29] Sun G H, Chen Q L 2023 J. Alloys Compds. 936 168263
- [30] Zhao C C, Yin X, Huang F Q, Hang Y 2011 J. Solid State Chem. 184 3190
- [31] Li H, Li L, Zhao W, Zhou X, Hua Y 2023 Mater. Today Chem. 32 101661
- [32] Ji C Y, Huang Z, Tian X Y 2020 J. Alloys Compds. 825 154176
- [33] Liu H K, Nie K, Zhang Y Y, Mei L F, Deyneko D V, Ma X X

2023 J. Rare Earth 41 1288

- [34] Ayinuremu T, Wang L, Subiyinuer J, Aierken S 2022 Prog. Laser Optoelectron. 59 329 (in Chinese) [阿依努热木·吐尔逊, 王磊,苏比伊努尔·吉力力,艾尔肯·斯地克 2022 激光与光电子 学进展 59 329]
- [35] Yang Y, Pan H, Guan L, Wang D W, Zhao J X, Yang J F, Yang Z P, Li X 2020 J. Mater. Res. Technol. 9 3847
- [36] Liu Y Y, Shi W, Liao D L, Yang X Y, Gao J, Ma Z J, Guo J, Gong N, Liu L, Chang M X, Deng B, Yu R J 2021 J. Am. Ceram. Soc. 104 5966
- [37] Tang Z, Sun Z G, Zheng Y Q, Chen G J, Li X H, Jiang L W 2023 Ceram. Int. 49 10064
- [38] Zhang H, Chen W, Jiang F, Zhu D S 2023 Chin. Rare Earths.
 44 28 (in Chinese) [张恒, 陈伟, 姜锋, 朱德生 2023 稀土 44 28]
- [39] Wang J X, Guo J, Lv Q Y, Ma Z J, Feng X Y, Lu Y H, Gao J, Chen W S, Deng B, Yu R J 2022 J. Lumin. 241 118459
- [40] Mu Y X, Yao J H, Wan X M, Mao X J, Luo L H 2022 J. Alloys Compd. 909 164801
- [41] Xue J P, Song M J, Noh H M, Park S H, Lee B R, Kim J H, Jeong J H 2020 J. Alloys Compds. 817 152705
- [42] Han B J, Ren J, Teng P P, Zhu J B, Shen Y, Li Z A, Zhu X L, Yang X H 2022 Ceram. Int. 48 971
- [43] Zhang Z C, Ran W G, Wang F K, Jiang H X, Yan T J 2024 *Ceram. Int.* 50 5614
- [44] Huo X X, Wang Z J, Tao C J, Zhang N, Wang D W, Zhao J X, Yang Z P, Li P L 2022 J. Alloys Compds. 902 163823
- [45] Du H Y, Zhu G, Li Z W, Li S S, He M, Bi Z H, Xin S Y 2023 Spectrochim. Acta A 302 123134
- [46] Chen J X, He D M, Wang W X, Li S L, Zou Z Q, Liu J H, Wang Y, Chen X Y, Zheng L L, Xie S A, Yu R J 2024 J. Lumin. 265 120252
- [47] Cui R R, Guo X, Deng C Y 2020 J. Lumin. 224 117233
- [48] Wu G D, Xue J Q, Li X Y, Bi Q, Sheng M J, Leng Z H 2023 *Ceram. Int.* 49 10615

Structure and luminescence properties of $\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7:\text{Sm}^{3+}$ orange-red phosphor for solid-state lighting^{*}

Lu Jing-Wen¹⁾ Zhao Jin^{1)†} Zhang Yong-Chun¹⁾

Tu Ru-Ting¹) Liu Fu-Ni¹) Leng Zhi-Hua²)

1) (College of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

2) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(Received 21 July 2024; revised manuscript received 9 August 2024)

Abstract

White LEDs have the broad application prospect and market demand, while the red phosphor can greatly affect the color temperature and color rendering index of the modulated white light. In this work, a series of $\text{Li}_2\text{Gd}_{4-x}\text{Sm}_x(\text{MoO}_4)_7$ (x = 0.01–0.13) phosphors is prepared by the high-temperature solid phase method. The successful doping of Sm^{3+} into $\mathrm{Li}_2\mathrm{Gd}_4(\mathrm{MoO}_4)_7$ is confirmed by X-ray diffractometry (XRD) and does not lead to any change in crystal structure. The samples are detected by scanning electron microscope (SEM) to have irregular blocky structures with particle size less than 20 µm. The existence of Li, Gd, Mo, O and Sm elements in the phosphor is confirmed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The observation of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that the activators are successfully doped into materials. Under 406 nm excitation, the emission peaks of the samples are located at 563, 598, 645 and 706 nm respectively, which are caused by the 4f-4f transition of Sm^{3+} , and the strongest emission peak comes from ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$ transition. It is found that optimal concentration of Sm^{3+} is 0.07. With the increase of Sm^{3+} concentration, the fluorescence lifetime decreases gradually. The temperature-dependent emission of phosphor is also studied. The emission intensity at 473 K is still 79% of that at 298 K, indicating that the sample has excellent heat resistance. The CIE chromaticity diagram shows the luminescence of the prepared phosphor is located in the orange-red region and the color purity is high (99%). Moreover, a white LED is fabricated using the optical doped phosphor, which has CIE coordinates of (0.3788, 0.3134) that are located in the circle of white light. Research shows that the $Li_2Gd_4(MoO_4)_7$:Sm³⁺ phosphor is a promising orange-red phosphor for white LEDs.

Keywords: phosphors, luminescent property, LED, Sm³⁺

PACS: 42.70.–a, 78.55.–m, 33.50.Dq, 87.15.mq

DOI: 10.7498/aps.73.20241017

CSTR: 32037.14.aps.73.20241017

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11804265), the Key Science and Technology Innovation Team of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022TD-30), and the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2024JC-YBMS-384).

[†] Corresponding author. E-mail: zhaojin@xauat.edu.cn

物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

固态照明用Li₂Gd₄(MoO₄)₇:Sm³⁺橙红色荧光粉的结构和发光特性 禄靖变 赵瑾 张永春 涂茹婷 刘馥妮 冷稚华 Structure and luminescence properties of Li₂Gd₄(MoO₄)₇:Sm³⁺ orange-red phosphor for solid-state lighting Lu Jing-Wen Zhao Jin Zhang Yong-Chun Tu Ru-Ting Liu Fu-Ni Leng Zhi-Hua 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 73, 214204 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241017 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.73.20241017 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稀土掺杂Gd2Te4O11亚碲酸盐荧光粉的合成及其发光性能

Synthesis and luminescent properties of rare earths doped $Gd_2Te_4O_{11}$ tellurite phosphors

物理学报. 2023, 72(1): 017801 https://doi.org/10.7498/aps.72.20221341

Sm³⁺掺杂NaLa(WO₄)₂单一基质白光荧光粉制备及发光性能

Synthesis and properties of Sm^{3+} doped NaLa(WO₄)₂ single matrix white phosphors

物理学报. 2021, 70(17): 177801 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210493

 Sm^{3+} 掺杂0.94 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ -0.06 $BaTiO_3$ 无机多功能陶瓷的储能行为和光致发光性质

 $Energy\ storage\ and\ photoluminescence\ properties\ of\ Sm^{3+}-doped\ 0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_{3}-0.06BaTiO_{3}\ multifunctional\ ceramics$

物理学报. 2023, 72(17): 177801 https://doi.org/10.7498/aps.72.20230685

Pr³⁺共掺杂调控的Li_{0.0}K_{0.1}NbO₃:Er³⁺荧光粉上/下转换双模式光学测温研究

 ${\rm Dual-mode\ up/down-conversion\ optical\ thermometry\ of\ Pr^{3+}-regulated\ {\rm Li}_{0.9}{\rm K}_{0.1}{\rm NbO}_3{\rm :}{\rm Er}^{3+}\ phosphors$

物理学报. 2023, 72(24): 243301 https://doi.org/10.7498/aps.72.20231170

试验优化设计GdTaO₄:RE/Yb(RE=Tm, Er)荧光粉制备及上转换发光特性研究

 $\label{eq:reparation} Preparation \ and \ upconversion \ luminescence \ properties \ of \ GdTaO_4: RE/Yb(RE=Tm, \ Er) \ phosphor \ through \ experimental \ optimization \ design$

物理学报. 2022, 71(16): 163301 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220474

镧系离子掺杂Li0gK01NbO3荧光粉的多色多模荧光调控及防伪应用

 $\label{eq:multicolor} \mbox{ Multicolor and multimode luminescence regulation and anti-counterfeiting application of lanthanide ions doped $\rm Li_{0.9}K_{0.1}NbO_3$ phosphors}$

物理学报. 2023, 72(22): 224210 https://doi.org/10.7498/aps.72.20230517