

双激发波长响应的 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 的荧光性能与热稳定性

李 瑛¹, 樊国栋¹, 阮方毅¹, 周建锋¹, 陈茜茜¹, 王 拓²

(1. 陕西科技大学化学与化工学院, 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021; 2. 西京学院, 西安 710123)

摘 要: 针对目前钙钛矿型红色荧光粉热稳定性较差的问题, 以带隙和结构可调变的双钙钛矿型 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6$ 为基质、 Eu^{3+} 为激活离子, 采用高温固相法成功制备双钙钛矿型 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.04\sim0.12$) 红色荧光粉, 通过 X 射线衍射、紫外-可见分光光度法和荧光光谱分析对目标产物进行表征。结果表明: 合成的荧光粉具有单斜晶体结构, 其空间群为 $P2_1/c$ 。结构分析表明: 掺杂的铕以 Eu^{3+} 的化合态取代了基质 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6$ 中的 Gd^{3+} , 形成了单一晶体结构的荧光粉。 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在蓝光 $\lambda_{\text{ex}}=468\text{ nm}$ 和近紫外 $\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$ 双波长激发下均呈现红橙色发射光, 主发射峰中心波长位于 622 nm 和 593 nm 处, 分别归属于 Eu^{3+} 的 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 和 $^5D_0\rightarrow^7F_1$ 能级跃迁。当 Eu^{3+} 的掺杂量为 $x=8\%$ (摩尔分数), 其蓝光激发的发光量子效率达到最高值 16% 。对比分析了双波长激发下温度 ($295\sim568\text{ K}$) 对其荧光强度和发光量子效率的影响。结果表明: 蓝光 $\lambda_{\text{ex}}=468\text{ nm}$ 激发下该荧光粉不仅发光量子效率高, 而且其耐热稳定性也更高。在蓝光激发下样品 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:0.08\text{Eu}^{3+}$ 的荧光衰减平均寿命为 0.841 ms , 色坐标为 $(0.648, 0.368)$, 发光色纯度达到 93% , 是一种具有应用潜在前景的双波长响应的新型红色荧光材料。

关键词: 双波长激发; 铈酸盐; 荧光热稳定性; 发光量子效率; 红色荧光粉

中图分类号: O614.7+11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2501-09

网络出版时间: 2022-08-12



Fluorescence Properties and Thermal Stability of $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ with Dual-Wavelength Wxcitation Response

LI Ying¹, FAN Guodong¹, RUAN Fangyi¹, ZHOU Jianfeng¹, CHEN Qianqian¹, WANG Tuo²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. XiJing University, Xi'an 710123, China)

Abstract: A series of $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.04\sim0.12$) red phosphors were prepared by a high-temperature solid-phase method, and the target products were characterized by X-ray diffraction, UV-Vis spectrophotometry and fluorescence spectroscopy. The results show that the synthesized phosphor has a monoclinic crystal structure with the space group $P2_1/c$. The structural analysis indicates that doped europium replaces Gd^{3+} ion in the matrix $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6$ with the chemical state of Eu^{3+} ion, thus forming a single crystal structure phosphor. $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ phosphor exhibits a red-orange emission under dual-wavelength excitation of blue light λ_{ex} of 468 nm and near-ultraviolet light λ_{ex} of 395 nm , and the main emission peaks are centered at wavelengths of 622 nm and 593 nm , which belong to the $^5D_0\rightarrow^7F_2$ and $^5D_0\rightarrow^7F_1$ energy level transitions of Eu^{3+} , respectively. When the doping amount (x) of Eu^{3+} is 8% , its luminescence quantum efficiency for blue light excitation reaches the maximum value of 16% . Based on the analysis and comparison of the temperature ($295\sim568\text{ K}$) effect on the emission intensity and quantum efficiency under dual-wavelength excitation, the phosphor has a high luminescence quantum efficiency under the excitation of blue light λ_{ex} of 468 nm and a higher thermal stability. Under the excitation of blue light, the average fluorescence decay lifetime of the sample $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:0.08\text{Eu}^{3+}$ is 0.841 ms , the color coordinates are $(0.648, 0.368)$, and the luminescence purity reaches 93% . This phosphor is a kind of red fluorescent material with the dual-wavelength response for a promising potential application.

Keywords: dual-wavelength excitation; niobate; fluorescence thermal stability; luminescence quantum efficiency; red phosphor

收稿日期: 2022-04-26。 修订日期: 2022-06-08。

基金项目: 轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室开放基金(KFKT 2019-11); 陕西省科技攻关计划(2016GY-142)。

第一作者: 李 瑛(1995—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 樊国栋(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-04-26. Revised date: 2022-06-08.

First author: LI Ying (1995—), female, Master candidate.

E-mail: 982195550@qq.com

Correspondent author: FAN Guodong (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fangd@sust.edu.cn

白色发光二极管(WLEDs)由于具有高亮度、低能耗、寿命长和环保性等优点作为新一代固态照明光源,已被广泛应用于不同的照明系统^[1–3]。商用WLEDs结合了蓝光LED芯片和发黄光的YAG:Ce³⁺荧光粉^[4],但由于红光不足,导致其显色指数低、色温高,限制了实际应用^[5]。为了克服上述问题并提高白光的质量,探究发光性能优异且稳定的白光LED用红色荧光粉具有重要意义。

目前,红色荧光粉体系有钨酸盐、钼酸盐、钽酸盐、磷酸盐、硫化物、氮化物等^[6],但钨酸盐荧光粉在蓝光或近紫外区具有低吸收,基于硫化物的荧光粉通常表现出较差的化学稳定性,氮化物荧光粉通常需要非常苛刻的合成条件,这导致巨大的能源消耗和高生产成本。双钙钛矿结构的化合物具有稳定的晶体结构和优越的光学性能,被认为是潜在的红色荧光材料^[7–9]。典型的双钙钛矿分子通式为A₂B'B''O₆,A原子占据[B'O₆]和[B''O₆]八面体间隙,形成[B'O₆]和[B''O₆]交替八面体三维的网状结构^[10]。以双钙钛矿为基质制备荧光粉已有较多的报道,如2011年,Yin等^[11–12]合成了双钙钛矿结构Ca₂LaMO₆:Eu³⁺(M=Sb, Nb, Ta)和La₂MgTiO₆:Eu³⁺基质荧光粉,所制备的荧光粉具有强烈的红光发射。2017年,Liu等^[13]通过传统的高温固相法合成了Eu³⁺掺杂的MLaMgSbO₆(M=Ca, Sr, Ba)体系红色荧光粉。2019年,Song等^[14]通过高温固相法制备了Eu³⁺和Mn⁴⁺活化的SrLaMgNbO₆荧光粉。

虽然双钙钛矿型荧光粉有良好的发光性能,但是也有严重的缺陷,比如热稳定性差,高温使用时发生色变,同时发光量子效率有大幅度降低等^[15–16],因此选择合适的激活离子来提高它的热稳定性并保持稳定的发光量子效率就显得至关重要。依据不同的激活离子的发光特征,红色发光荧光粉可以分成带状和线性发射2种发光材料,Eu³⁺是一种具有窄的发射峰和高的发光效率的稀土激活离子,特别是当Eu³⁺进入基质占据反对称发光中心位置时,其电偶极⁵D₀→⁷F₂跃迁会产生约620 nm的强红色发光^[17],可用于高色纯度的窄带发射红色荧光粉的制备。

铌酸盐因其结构稳定、色彩鲜艳、不易潮解和简单的合成工艺已成为荧光粉的优良主体的候选者^[18]。其中,双钙钛矿型基质Sr₂GdNbO₆具有单斜晶体结构,空间群为P2₁/c,Gd³⁺和Nb⁵⁺分别位于B'和B''位点,分别与6个O原子配位形成了八面体单元结构,这为半径匹配的发光中心离

子Eu³⁺提供了合适的晶体场取代环境。如文献报道的BaLaMgNbO₆:Eu³⁺^[16],Ba₂LaNbO₆:Eu³⁺^[19]和Ba₂GdNbO₆:Eu³⁺^[20],均以Eu³⁺取代基质中合适的阳离子,使其进入强的八面体晶体场环境,形成线性发射光谱。然而,据我们所知,以双钙钛矿Sr₂GdNbO₆为基质,Eu³⁺为发光中心的相关研究鲜见文献报道。

本工作采用高温固相法制备了一系列的Sr₂Gd_{1-x}NbO₆:xEu³⁺荧光粉,通过X射线衍射、紫外分光光度和荧光光谱等分析表征方法,对其热稳定性和发光量子效率进行了详细研究和讨论。

1 实验

1.1 样品制备

主要试剂为碳酸锶、氧化钨、氧化铌、氧化钨、和氧化铝,以上试剂均为分析纯。

采用高温固相反应制备Sr₂Gd_{1-x}NbO₆:xEu³⁺(x=0.04、0.06、0.08、0.10、0.12)样品。原料按上述化学计量比称量质量,混合研磨30 min,然后将混合物放入马弗炉中在空气气氛下煅烧。程序升温[5(°C)/min]至1073 K,保温60 min,然后继续程序升温[1(°C)/min]至1673 K,保温480 min,然后降至室温,获得的固体样品在玛瑙研钵中重新研磨备用。

1.2 样品表征

采用日本理学Smart Lab 9KW型X射线衍射仪对材料的晶型结构进行分析,辐射源为Cu靶K_α,λ=0.154 06 nm,测量角度2θ为10°~80°,通过GSAS软件对XRD数据进行Rietveld精修。使用Cary 5000型紫外-可见-近红外分光光度计测量样品的紫外-可见漫反射光谱,测量范围为200~800 nm。采用法国Horiba FluoroMax-4P型荧光仪对材料的发光性能进行分析,依次测试样品的激发光谱、发射光谱,150 W氙灯当作激发光源,控制检测器的狭缝宽度是1 nm。不同温度下样品的发光性能测试采用Orient KOJI TAP-02型高温附件,温度范围25~300 °C,激发光源及狭缝宽度与发光性能测试条件保持一致。发光量子产率测定使用Quanta-F-3029型积分球附件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图1为Sr₂Gd_{1-x}NbO₆:xEu³⁺的XRD谱。由图1a可见,样品的所有衍射峰与标准PDF卡片(74-0070)的特征衍射峰出峰位置一致,未发现其它杂质衍

射峰, 说明 Eu^{3+} 的掺杂没有改变 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6$ 的晶体结构。对于不同铕掺杂的样品, 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, 主衍射峰逐渐向较小的 2θ 角偏移, 如图 1b 所示, 这是由于晶胞体积变大引起的, 说明离子半径小的 Gd^{3+} ($\text{CN}=6$, $r=0.94 \text{ \AA}$) 被离子半径较大的 Eu^{3+} ($\text{CN}=6$, $r=1.03 \text{ \AA}$) 取代, Eu^{3+} 引入了 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6$ 主体晶格中。

为进一步获得样品晶体结构的信息, 以

$\text{Sr}_2\text{GdReO}_6$ 的晶体学数据^[21]为初始结构模型对 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6$ 和 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:0.08\text{Eu}^{3+}$ 进行精修, 其结果见图 1c~图 1d。由图 1c~图 1d 可见, 基质 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6$ 的晶胞参数($a=5.83608 \text{ \AA}$, $b=5.91449 \text{ \AA}$, $c=8.29573 \text{ \AA}$, $V=286.3473 \text{ \AA}^3$)均小于样品 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:0.08\text{Eu}^{3+}$ 的晶胞参数($a=5.83820 \text{ \AA}$, $b=5.91647 \text{ \AA}$, $c=8.29907 \text{ \AA}$, $V=286.6626 \text{ \AA}^3$), 进一步说明半径较大的 Eu^{3+} 引入 Gd^{3+} 位点进行了同晶取代。

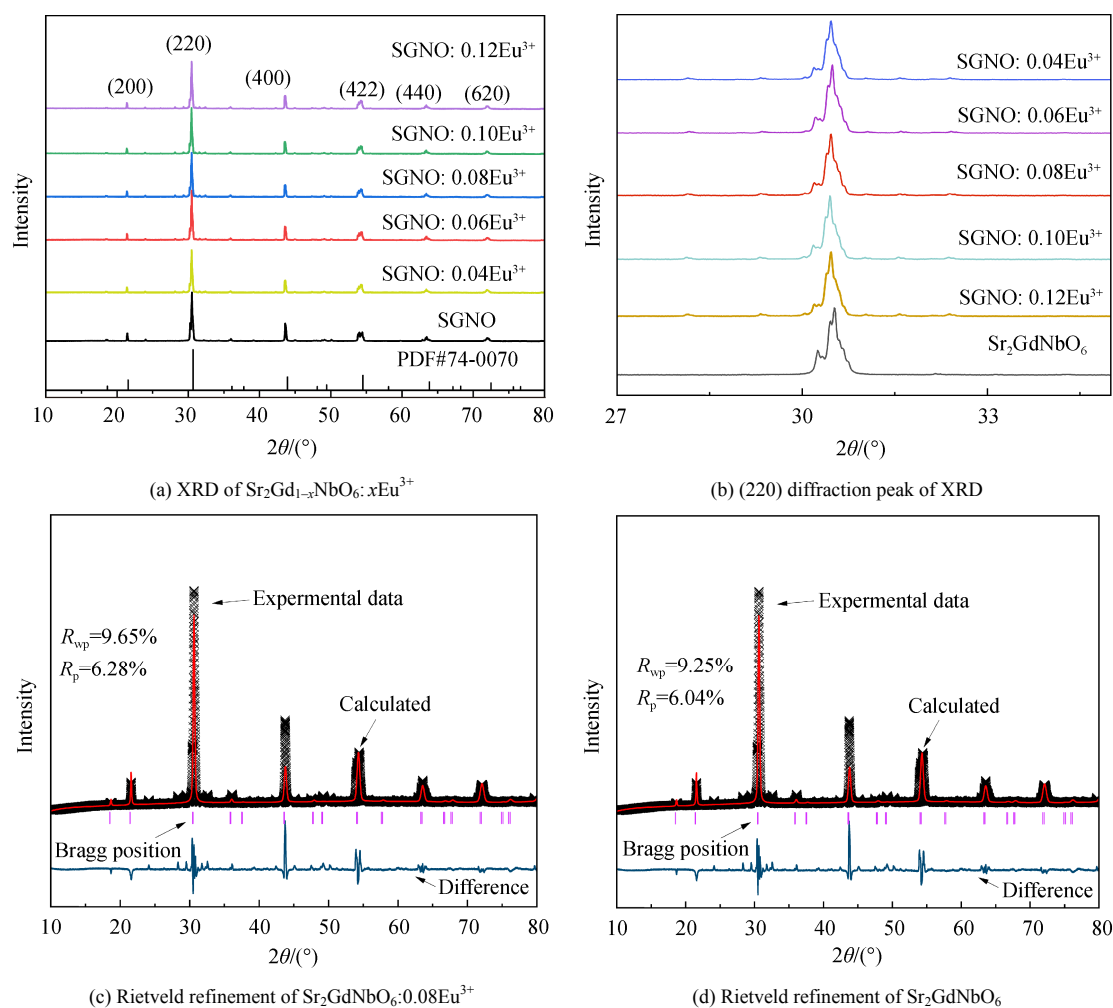


图 1 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$

2.2 化学态分析

图 2 为样品的 XPS 谱。由图 2a 可见, $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6$ 的 XPS 全谱图显示了该样品中 Sr、Gd、Nb、O 的信号峰。 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:0.08\text{Eu}^{3+}$ 的 XPS 全谱图除上述元素外, 还显示了 Eu^{3+} 的信号峰, 表明 Eu^{3+} 成功的掺杂在样品之中。由图 2b 可见, 位于 209.30 eV 和 206.56 eV 处的 2 个特征峰分别归属于铌的 $\text{Nb } 3d_{3/2}$ 和 $\text{Nb } 3d_{5/2}$ 的自旋分裂轨道, 表明铌元素以 Nb^{5+} 存在。由图 2c 可见, $\text{Gd } 4d$ 结合能为 141 eV, 表明钆

元素以 Gd^{3+} 形式存在样品中。由图 2d 可见, 掺杂样品中结合能位于 1 166.1 eV 和 1 133.6 eV 处的 2 个峰分别对应于三价铕的 $\text{Eu } 3d_{3/2}$ 和 $\text{Eu } 3d_{5/2}$ 的能级特征峰, 表明铕元素仅以 Eu^{3+} 形式存在。

2.3 紫外可见光谱分析

图 3 为 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 的紫外漫反射谱。由图 3a 可见, 样品主体吸收带在 300~400 nm 紫外区范围, 位于 400~500 nm 范围的其他吸收带对应于 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 和 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 的能级跃迁, 这表明 UV/n-UV 灯

可以有效地激活这一系列的荧光粉。此外, 根据 UV-Vis DRS 光谱, 可由 Kubelka-Munk 函数^[22–23]得到样品 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$ 的能级带隙, 结果见图 3b。从 X 轴上 $[F(R)/h\nu]^{1/2}$ 和 $(h\nu)$ 曲线切线的交点看,

$\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$ 的带隙值 E_{gap} 从 3.87 eV 降至 3.19 eV。结果表明 Eu^{3+} 的引入改变了 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6$ 的带隙值。随着浓度的增加 E_{gap} 变小, 激发电子跃迁所需的能量降低, 可见光范围内的光能利用率提高。

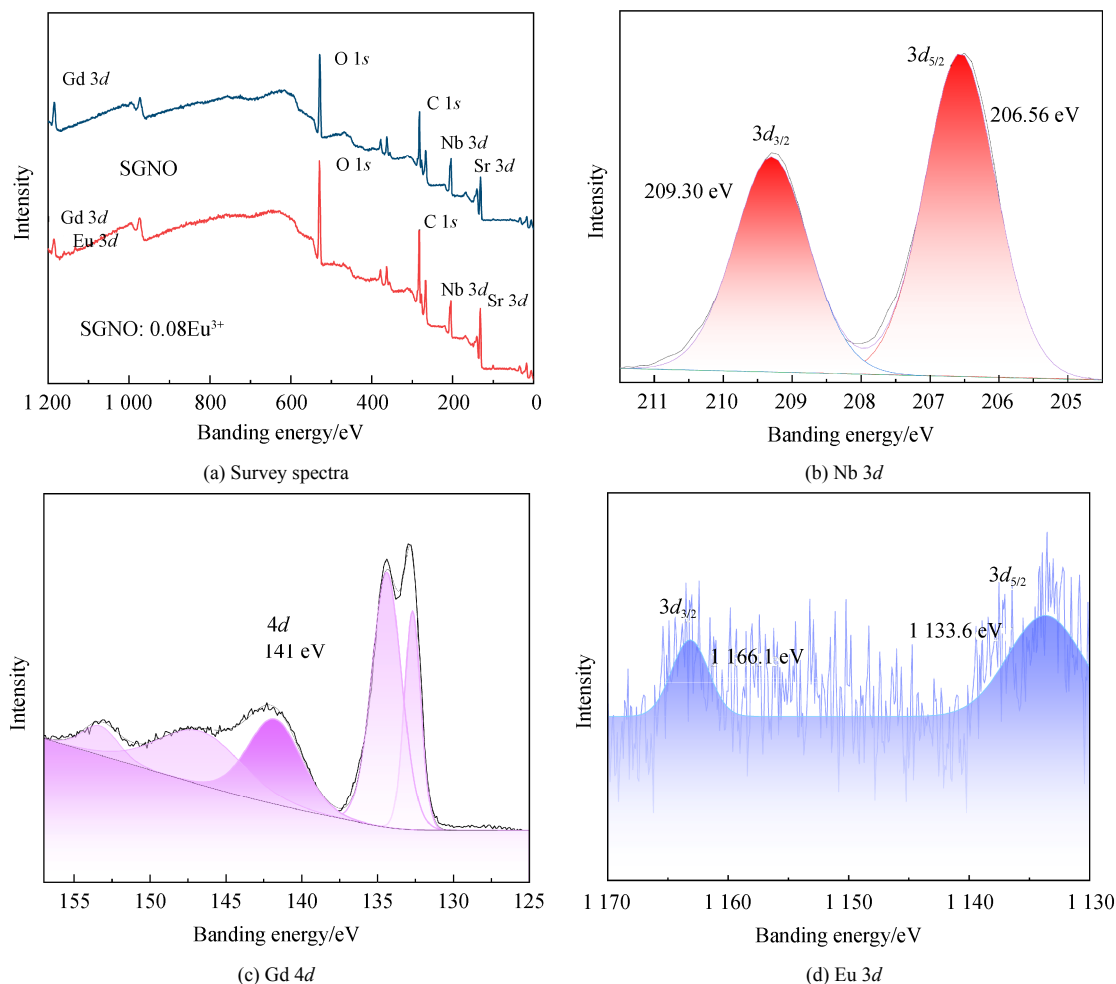


图 2 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6: 0.08\text{Eu}^{3+}$ 的 XPS 谱
Fig. 2 XPS spectrum of $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6: 0.08\text{Eu}^{3+}$

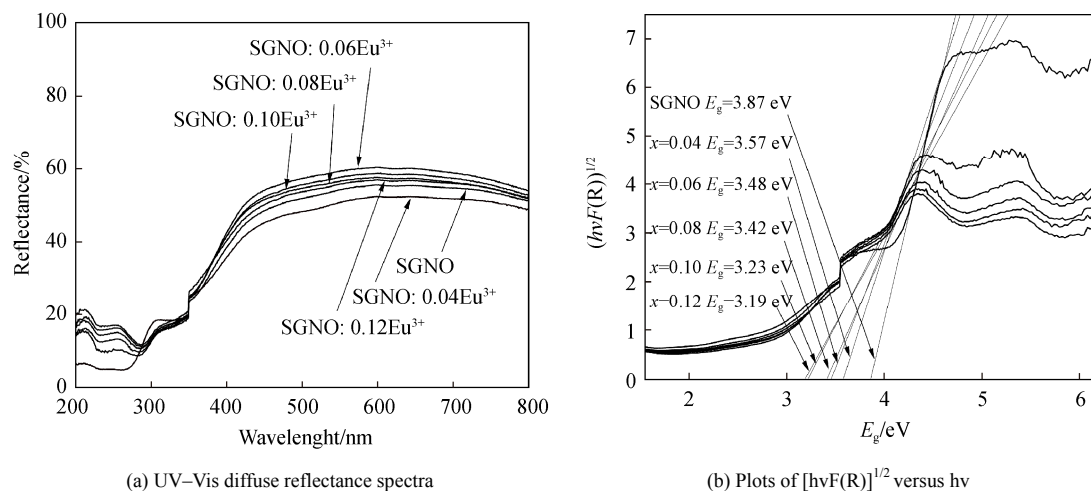
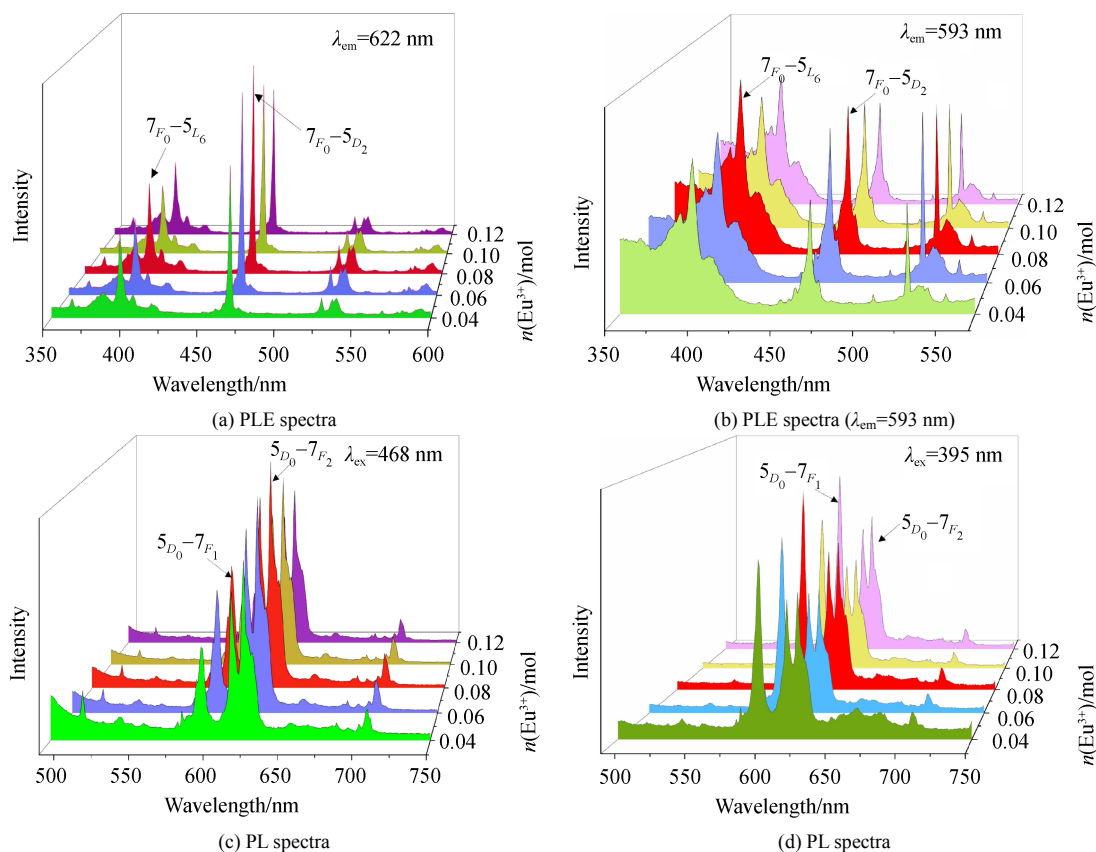


图 3 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$ 的紫外漫反射谱
Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$ phosphors

2.4 发光性能分析

图 4 为系列 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 的激发和发射光谱。由图 4 可见, 在 468 nm 和 395 nm 光激发下, 发射光谱的强度随着 Eu^{3+} 的不断增加而增加, 当掺杂量(摩尔分数)达到 8% 时, 发光强度达到最大值, 之后随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加, 发射强度又逐渐减弱, 这是由于浓度猝灭引起的^[24-26]。对图 4a~图 4b 激发光谱分析可知, 在 350~600 nm 范围内窄的激发

峰均由 Eu^{3+} 在 $4f_6$ 组态中的 $4f \rightarrow 4f$ 特征传递引起的, 依次对应的分别为 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 以及 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的能级跃迁。随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加, 其峰形和峰位置基本保持不变, 在波长 468 nm 处的激发峰强度最大, 为主激发光, 395 nm 处为次激发光, 可见该荧光粉能够同时与近紫外 InGaN LED 芯片和蓝光 GaN LED 芯片相匹配并被有效激发。



n is mole.

图 4 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 的激发和发射谱

Fig. 4 Excitation and emission spectra of $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$

图 4c~图 4d 为 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 468 nm 和 395 nm 光激发时的发射光谱, 在波长 490~750 nm 范围内, 580 nm 发射峰对应于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 能级跃迁, 593 nm 发射峰的出现是由于磁偶极子 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的能级跃迁所致, 614 nm 和 622 nm 的 2 个峰是由于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁产生的能级劈裂而显现的, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁属于超灵敏的电偶极跃迁, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的劈裂是因为晶体场的电偶极造成的, 说明 Eu^{3+} 占据了 2 种发光中心, 其中 622 nm 为此样品的主峰, 决定了该荧光材料受激发后发红光, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,4}$ 这 2 处的跃迁较弱, 其谱峰分别位于 653 nm 和 706 nm 附近。两者相比, 发射带的形状和峰形都没

有发生变化, 但是峰的相对强度发生了改变, 这是由于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的跃迁谱线位于 622 nm 是电偶极跃迁, 对自由离子是禁戒的, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的跃迁谱线位于 593 nm, 属于磁偶极跃迁, 对自由离子是允许的。电偶极跃迁与晶体场的对称性密切相关, 而晶体场的对称性对磁偶极跃迁的影响不大。当 Eu^{3+} 在晶体场处于 1 个非反演对称中心时, 荧光主要来源于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的电偶极跃迁, 然而当 Eu^{3+} 在晶体场处于反演对称中心时, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的磁偶极跃迁成为可能, 在这种情况下, 593 nm 附近的谱线就大大加强了, 相应的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的 622 nm 附近的谱线则相对的减弱。以上分析说明, 主激发波长 468 nm 激发下,

发射波长以低对称的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁能级为主, 而在次激发波长 395 nm 激发下, 发射波长以高对称性的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁能级为主。

2.5 发光量子效率分析

发光量子效率是荧光性能的一个重要参数。本工作使用带有积分球附件的光谱仪进行了发光绝对量子效率的测量, 按照四曲线法分别测量了在 468 nm 和 395 nm 激发下 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6: 0.08\text{Eu}^{3+}$ 的

光量子效率, 通过相关计算方法^[27]得到, 在 468 nm 光激发下 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6: 0.08\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光量子效率为 16%, 在 395 nm 激发下发光量子效率为 5.45%, 由此可见该荧光粉和蓝光 GaN LED 芯片匹配度更高。

2.6 热稳定性分析

2.6.1 温度对发射光强度和色度的影响 图 5 为不同温度下 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6: 0.08\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度及色坐

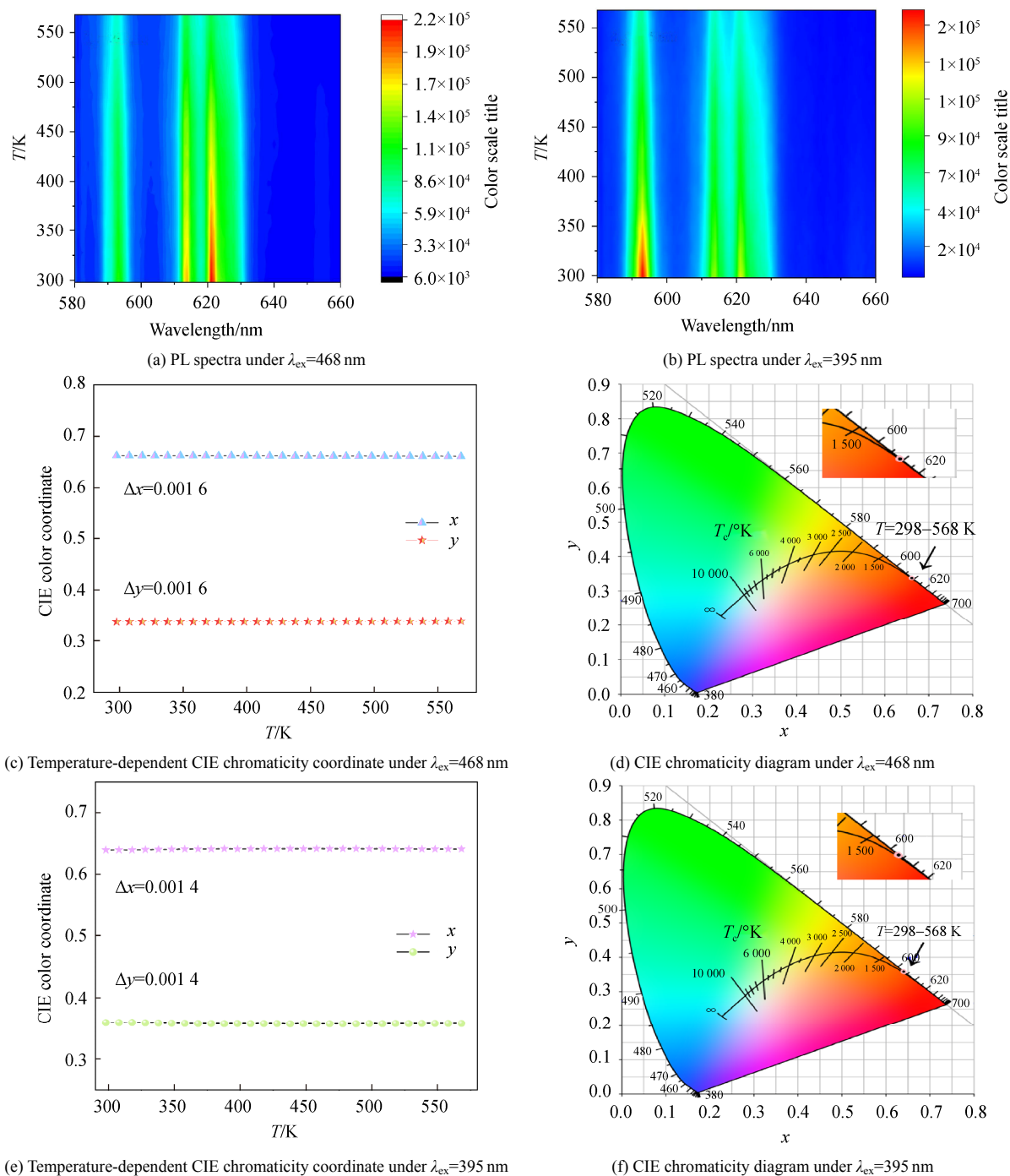


图 5 不同温度下 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6: 0.08\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度及色坐标

Fig. 5 Luminescent intensity and chromaticity coordinates of $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6: 0.08\text{Eu}^{3+}$ at different temperatures

标图谱。由图 5a 可见, 在 $\lambda_{\text{ex}}=468\text{ nm}$ 光激发下, 当温度从室温 298 K 上升至 423 K 时, 荧光强度仅降为初始室温荧光强度的 90%。由图 5b 可见, 在 $\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$ 激发下, 温度从室温同样升高到 423 K 时, 荧光强度仍为初始强度的 75%。

表 1 为 423 K 时不同铌酸盐基质荧光粉的热稳定性汇总表, 对比不同铌酸盐复合型基质发光材料的热稳定性, 发现该荧光粉荧光强度相对于初始室温荧光强度的保有率(I_{423}/I_{298})更高, 热稳定性更好。随着温度的升高, 发光强度逐渐降低, 这是由于非辐射跃迁增加导致了热猝灭, 热猝灭吸收的振动能 ΔE_a 可通过 Arrhenius 方程确定^[31-32], 通过计算得 $\lambda_{\text{ex}}=468\text{ nm}$ 和 $\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$ 的 ΔE_a 分别为 0.187 eV 和 0.180 eV, 表明 $\lambda_{\text{ex}}=468\text{ nm}$ 荧光粉具有更高的热稳定性和更低的热猝灭可能性。

为进一步探究该荧光粉在不同温度下的色稳定性, 根据发射光谱计算了该荧光粉在 298~568 K 温度范围内的变温区间的色坐标, 结果见图 5c~图 5f。由图 5c~图 5f 可以看出, 在 $\lambda_{\text{ex}}=468\text{ nm}$ 和 $\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$ 激发下变温区间色坐标 x 和 y 的最大差值均不超过 0.001 6 和 0.001 4, 其变化值很小, 说明具有很好的色稳定性。由色坐标图可知, 随着温度的

升高, 一定激发波长条件下, 色点位置几乎不变, 均位于色坐标边缘的红色区域, 相比之下 $\lambda_{\text{ex}}=468\text{ nm}$ 更趋向于红色区域, 说明在 2 种不同波长激发下, 在室温到高温区间范围内该荧光粉也具有很高的色纯度。

2.6.2 温度对发光量子效率的影响 图 6 为不同温度下 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:0.08\text{Eu}^{3+}$ 的量子效率谱。从图 6a 可以看到, 在主激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=468\text{ nm}$ 激发下, 极限高温 568 K 时的发光总量子效率衰减为初始低温 298 K 时的量子效率的 81.1%, 其中, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁的极限高温发光量子效率分别衰减为初始低温发光量子效率的 78% 和 65.9%, 这说明电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的耐热稳定性高于磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 在高温时电偶极跃迁发光占比更高。然而由图 6b 可以看出, 在次激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$ 激发下, 极限高温 568 K 的发光总量子效率衰减为初始低温 298 K 的量子效率的 62.8%, 这说明近紫外光激发产生的发射光不仅发光量子效率低, 而且其耐热稳定性也较差。随着温度的升高, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁的极限高温量子效率为初始低温量子效率的 50.0% 和 56.9%, 发光性能衰减幅度均明显高于蓝光激发, 在高温时磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的占

表 1 不同铌酸盐基质荧光粉的热稳定性汇总
Table 1 Summary of thermal stability of different niobate based phosphors

Sample	Temperature/K	Fluorescence intensity ratio (I_{423}/I_{298})/%	Reference
$\text{CaLaMgNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$	423	45	[28]
$\text{SrLaMgNbO}_6:\text{Eu}^{3+}$	423	61	[13]
$\text{CaGdNbO}_6:\text{Sm}^{3+}, \text{Na}^+$	423	72	[29]
$\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$	423	54	[20]
$\text{CaGdNbO}_6:\text{Sm}^{3+}$	423	65	[30]
$\text{SrLaMgNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$	423	49	[13]
$\text{BaLaMgNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$	423	18	[15]
$\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:\text{Eu}^{3+} (\lambda_{\text{ex}}=395)$	423	75	This work
$\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:\text{Eu}^{3+} (\lambda_{\text{ex}}=468)$	423	90	This work

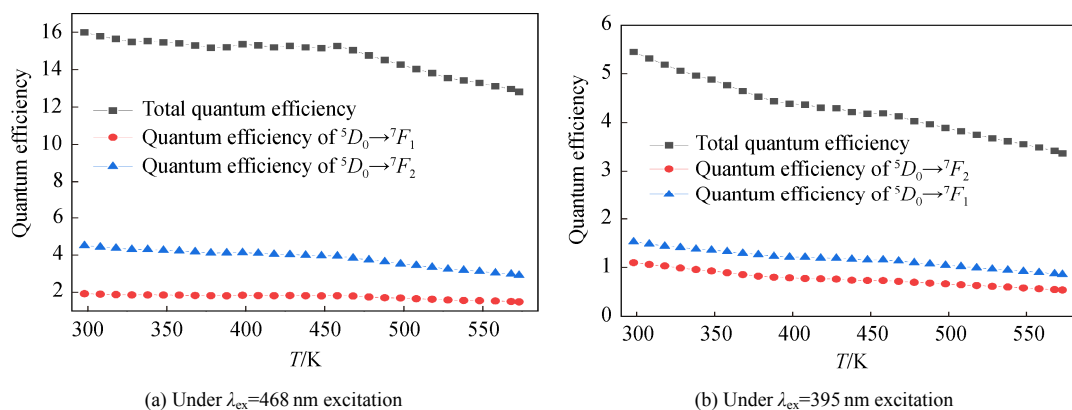


图 6 不同温度下 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:0.08\text{Eu}^{3+}$ 的量子效率

Fig. 6 Temperature-dependent quantum efficiency of $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:0.08\text{Eu}^{3+}$

比反而会更高,这也是导致其发光总量子效率随温度衰减较快的原因之一。

2.7 荧光寿命分析

图 7 为 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$ 的荧光衰减曲线。图 7a~图 7b 分别测试 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$ 在 468 nm 和 395 nm 激发下主发射峰 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁的荧光强度随时间衰减的曲线, 荧光寿命由二阶指数衰减式(1)进行拟合, 再由式(2)计算平均寿命^[33–35]。

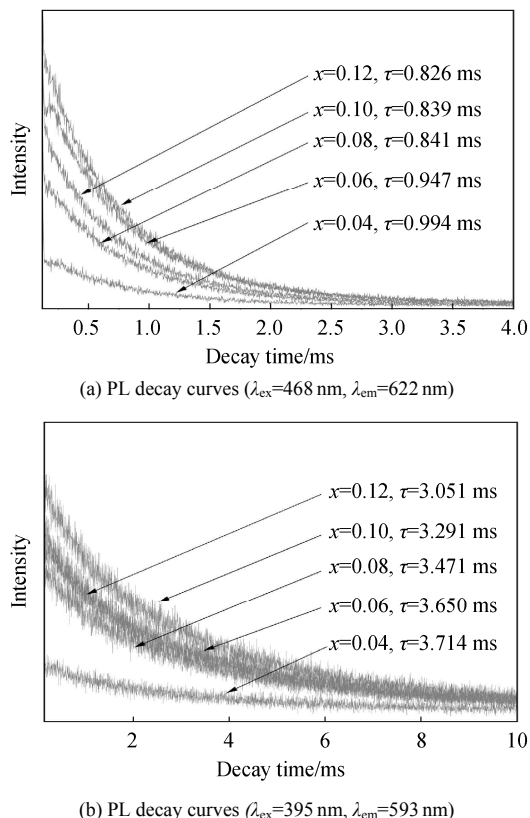


图 7 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$ 的荧光衰减曲线

Fig. 7 Fluorescence decay curves of $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

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

其中: $I(t)$ 为时间 t 的发光强度; t 和 τ 分别为时间和发光寿命; A_1 和 A_2 为拟合参数; τ_1 和 τ_2 是指数分量的衰减时间。当 Eu^{3+} 掺杂到主体中, 因为 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 具有相近的离子半径和相同的价态, 因此大部分掺杂的 Eu^{3+} 会同晶取代 Gd^{3+} 。然而, 随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加, 少数 Eu^{3+} 也可能占据另一个半径相近的 Sr^{2+} ($\text{CN}=6$; $r=1.12 \text{ \AA}$) 的位点, 这表明存在 2 种类型的发光中心, 由于发光中心具有不同的光衰减率, 所以发光衰减曲线逐渐偏离单指数关系,

变成双指数依赖关系。对比 2 种不同的波长激发, $\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$ 的近紫外光激发的荧光寿命要更长于 $\lambda_{\text{ex}}=468 \text{ nm}$ 的蓝光激发的荧光寿命。

2.8 色纯度分析

表 2 为根据蓝光 468 nm 波长激发下的发射光谱, 计算出不同 Eu^{3+} 浓度掺杂时 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标。由表 2 可以看出, 此类荧光材料的色点对 Eu^{3+} 掺杂量不敏感。通过式(3)计算色纯度(P)^[15]:

$$P = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: (x_d, y_d) 为光源的主波长对应的色坐标(0.658 1, 0.345 0), (x, y) 为样品所测色坐标(0.638 0, 0.363 9); (x_i, y_i) 为国家电视标准委员会(NTSC)规定的标准色坐标(0.310, 0.316)。将数据带入式(1)中计算出最佳掺杂的样品 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6: 0.08\text{Eu}^{3+}$ 的色纯度为 93%。由此可见, 该荧光材料具有较高的色纯度。

表 2 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标值

Table 2 CIE chromaticity coordinate of sample $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$

x in sample $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$	Chromaticity coordinate	
	x	y
0.04	0.633 7	0.365 9
0.06	0.636 9	0.362 6
0.08	0.638 0	0.363 9
0.10	0.640 0	0.359 6
0.12	0.637 6	0.361 9

3 结论

采用高温固相法制备了一系列新型 $\text{Sr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_6: x\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉, 在 $\lambda_{\text{ex}}=468 \text{ nm}$ 和 $\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$ 双波长激发下该荧光材料均有强烈的橙红色光发射, 其主发射峰 622 nm 和 593 nm 分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁, 说明此类荧光材料可以被蓝光和近紫外光有效地激发, 具有双波长响应的调变特性。对比双波长激发, 蓝光激发产生的发射光不仅发光量子效率高, 而且具有更好的热稳定性和更低的热猝灭可能性。

当 Eu^{3+} 的掺杂摩尔浓度达到 8% 时, $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6: 0.08\text{Eu}^{3+}$ 的发光效率达到最大值, 蓝光激发的发光效率远高于近紫外激发的发光效率, 在蓝光 $\lambda_{\text{ex}}=468 \text{ nm}$ 激发下, 荧光平均寿命较短, 这主要是 622 nm 红光发射峰占比较大的原因, 而在近紫外光 $\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$ 激发下, 荧光平均寿命变长, 归因于橙色 593 nm 主发射峰的贡献。不同激发波长相比, 从近紫外到蓝光激发时色坐标向红光区域移动, 样

品 $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:0.08\text{Eu}^{3+}$ 的蓝光激发的发光效率达 16%, 色坐标为(0.648、0.368), 色纯度为 93%, 是一种有应用前景的双激发波长响应的红色荧光材料。

参考文献:

- LUO L, LIU R, LIU Y, et al. Effects of oxygen vacancies on luminescent properties of phosphor $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$ co-doping with alkali metal ion[J]. *Inorg Chem Commun*, 2020, 118: 107972.
- HE S, XU F, HAN T, et al. A Mn^{4+} -doped oxyfluoride phosphor with remarkable negative thermal quenching and high color stability for warm WLEDs[J]. *Chem Eng J*, 2020, 392: 123657.
- LI M, ZHANG J, HAN J, et al. Changing Ce^{3+} content and codoping Mn^{2+} induced tunable emission and energy transfer in $\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ [J]. *Inorg Chem*, 2017, 56(1): 241–251.
- ZHANG Z, MA C, GAUTIER R, et al. Structural confinement toward giant enhancement of red emission in Mn^{2+} -based phosphors[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(41): 1804150.1–1804150.7
- GUPTA S K, ZUNIGA J P, ABDOU M, et al. Lanthanide-doped lanthanum hafnate nanoparticles as multicolor phosphors for warm white lighting and scintillators[J]. *Chem Eng J*, 2020, 379: 122314.
- ZHOU Z, ZHOU N, XIA M, et al. Research progress and application prospects of transition metal Mn^{4+} -activated luminescent materials[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(39): 9143–9161.
- FUH H R, LIU Y P, XIONG Z R, et al. New Type of Fereomagnetic Insulator: Double Perovskite La_2NiMO_6 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{and Hf}$)[J]. *Magn Magn Mater*, 2014, 357: 7–12.
- KIM D R, PARK S W, JEONG J H, et al. Upconversion luminescence properties of Er^{3+} in SrLaMgTaO_6 double perovskite phosphor[J]. *Mater Res Bull*, 2017, 85: 216–221.
- GUO Y, MOON B K, CHOI B C, et al. Effects of T—O charge transfer band on the color-tunable emissions of Dy^{3+} -activated SrLaMgTaO_6 phosphors[J]. *J Lumin*, 2017, 181: 96–102.
- 裴志鹏, 陆遥, 吴恒, 等. $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ 型双钙钛矿氧化物的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(4): 526–537.
- PEI Zhipeng, LU Yao, WU Heng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(4): 526–537.
- YIN X, WANG Y, HUANG F, et al. *J Solid State Chem*, 2011, 184(12): 3324–3328.
- YIN X, YAO J, WANG Y, et al. Novel red phosphor of double perovskite compound $\text{LaMgTiO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ [J]. *J Lumin*, 2012, 132(7): 1701–1704.
- LIN Q, WANG L, HUANG W, et al. Thermally stable double perovskite $\text{CaLaMgSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ phosphors as a tunable LED-phosphor material[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(2): 1662–1667.
- SONG M J, ZHAO W, RAN W G, et al. Synthesis photoluminescence properties and potential applications of Eu^{3+} and Mn^{4+} activated SrLaMgNbO_6 phosphors[J]. *Mater Res Bull*, 2020, 122: 110677.1–110677.11.
- 王露平, 樊国栋, 王乐, 等. $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ 一种橙黄色全无机双钙钛矿荧光粉[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(4): 749–756.
- WANG Luping, FAN Guodong, WANG Le, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(4): 749–756.
- LI X, LIU Q, HUANG W T, et al. Structural and luminescent properties of Eu^{3+} -doped double perovskite BaLaMgNbO_6 phosphor[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(2): 1909–1915.
- 吴迪, 叶信宇, 刘松彬, 等. Li^+ 掺杂对 $(\text{ScLu})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉结构及发光性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(1): 128–135.
- WU Di, YE Xingyu, LIU Songbing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(1): 128–135.
- 王新悦, 李菁华, 崔瑞瑞, 等. Li^+ 掺杂 $\text{ZnNb}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ 制备及发光性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(11): 2111–2118.
- WANG Xinyue, LI Jinghua, CUI Ruirui, et al. *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2019, 48(11): 2111–2118.
- PAVITRA E, RAJU G, SEETA R, et al. Novel orange-emitting $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors for NUV-based WLEDs and photocatalytic water purification[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(4): 4781–4789.
- REZENDE D S, VINICIUS M, VALERIO G, et al. Mechanism of luminescent enhancement in $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ perovskite by Li^+ co-doping[J]. *J Lumin*, 2015, 158: 75–80.
- HAN Y J, WANG S, LIU H, et al. Synthesis and luminescent properties of a novel deep-red phosphor $\text{Sr}_2\text{GdNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ for indoor plant growth lighting[J]. *J Lumin*, 2012, 220: 116968.
- YANG S F, NIU C G, HUANG D W, et al. SrTiO_3 nanocubes decorated with Ag/AgCl nanoparticles as photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity towards the degradation of dyes, phenol and bisphenol A[J]. *Environ. Sci*, 2017, 4: 585–595.
- XIE T, LIU Y, WANG H, et al. Layered $\text{MoSe}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composite with heterojunctions as a promising visible-light induced photocatalyst, Appl[J]. *Surf Sci*, 2018, 444: 320–329.
- HUANG X Y, GUO H. Finding a novel highly efficient Mn^{4+} -activated $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ far-red emitting phosphor with excellent responsiveness to phytochrome PFR: Towards indoor plant cultivation application[J]. *Dyes Pigments*, 2018, 152: 36–42.
- LIANG J, SUN L, DEVAKUMAR B, et al. Novel Mn^{4+} -activated LiLaMgWO_6 far-red emitting phosphors: high photoluminescence efficiency, good thermal stability, and potential applications in plant cultivation LEDs[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(48): 27144–27151.
- 王志军, 刘冲, 杨志平, 等. Eu^{2+} 在 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ 中的发光特性及浓度猝灭[J]. *发光学报*, 2012, 33(7): 729–735.
- WANG Zhijun, LIU Chong, YANG Zhiping, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2012, 33(7): 729–735.
- 张晗, 樊国栋, 阮方毅, 等. 电荷补偿剂 Mg^{2+} 对 $\text{CaAl}_{12}(\text{PO}_4)_{10}\text{O}_{18.85}:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉发光性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(9): 1985–1993.
- ZHANG Han, FAN Guodong, RUAN Fangyi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(9): 1985–1993.
- Jiang G, Yang B, Zhao G, et al. High quantum efficiency far red emission from double perovskite structured $\text{CaLaMgMO}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) phosphor for UV-based light emitting diodes application[J]. *Opti Mater*, 2018, 83: 93–98.
- 张鑫, 崔瑞瑞, 袁高峰, 等. 橙红色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{GdNbO}_6:\text{Sm}^{3+}, \text{Na}^+$ 制备及发光性能[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(12): 2263–2267.
- ZHANG Xing, CUI Ruirui, YUAN Gaofeng, et al. *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2021, 50(12): 2263–2267.
- Hua Y, Yu J S. Synthesis and luminescence properties of reddish-orange-emitting $\text{Ca}_2\text{GdNbO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphors with good thermal stability for high CRI white applications[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(5): 6059–6067.
- XIE R J, HIROSAKI N, KIMURA N, et al. 2-phosphor-converted white light-emitting diodes using oxynitride/nitride phosphors[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(19): 191101.
- JIN Y, HU Y, WU H, et al. A deep red phosphor $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ exhibiting abnormal emission: potential application as color converter for warm w-LEDs[J]. *Chem Eng J*, 2016, 2885: 96–107.
- GUAN H X, LIU G X, WANG J X, et al. Multicolor tunable luminescence and paramagnetic properties of $\text{NaGdF}_4:\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ multifunctional nanomaterials[J]. *Dalton Trans*, 2014, 43: 10801–10808.
- LEI F, ZOU X, JIANG N, et al. Regulated morphology/phase structure and enhanced fluorescence in $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ via a facile method[J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17: 6207–6218.
- XIANG J M, ZHOU Z W, ZHENG J M, et al. Red phosphors $\text{A}_2\text{GdNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) for plant growth LEDs with Emerson enhancement effect[J]. *Opt Mater*, 2020, 109: 110344.1–110344.7.