

DOI:10.16136/j.joel.2023.03.0202

白光 LEDs 用 $(\text{Ba}/\text{Sr}/\text{Ca})_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的发光特性

魏岳¹, 蒋树刚¹, 李婷², 李盼来², 王志军^{2*}

(1. 保定学院 汽车与工程学院, 河北 保定 071000; 2. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要: 采用高温固相法制备了 $(\text{Ba}/\text{Sr}/\text{Ca})_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉, 研究了材料的发光特性。在 400 nm 光激发下, 增大 x 值, $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的主发射峰由 515 nm 红移至 540 nm, 色坐标从 (0.312, 0.607) 变到 (0.376, 0.580); 随着 y 值的增大, $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的主发射峰由 515 nm 红移到 553 nm, 色坐标从 (0.312, 0.607) 变到 (0.427, 0.535), 随 z 值的增大, $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的主发射峰值由 540 nm 红移到 553 nm, 色坐标从 (0.376, 0.580) 变到 (0.427, 0.535)。此外, 当测试温度升高时, 材料仍保持较大的发射强度, 表面其有较好的温度稳定性。研究结果对获取白色发光二极管用颜色可调型荧光粉具有一定的参考意义。

关键词: 发光; 荧光粉; 基质组分

中图分类号: O614; O482.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2023)03-0314-07

Luminescence properties of $(\text{Ba}/\text{Sr}/\text{Ca})_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ for white LEDs

WEI Yue¹, JIANG Shugang¹, LI Ting², LI Panlai², WANG Zhijun^{2*}

(1. College of Automotive and Electronic Engineering, Baoding University, Baoding, Hebei 071000, China; 2. College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: A series of $(\text{Ba}/\text{Sr}/\text{Ca})_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ phosphors were synthesized by the high temperature solid state method, and the luminescence properties were investigated. Under the 400 nm radiation excitation, the emission peaks of $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ can shift from 515 nm to 540 nm, from 515 nm to 553 nm, and from 540 nm to 553 nm, the CIE chromaticity coordinates can change from (0.312, 0.607) to (0.376, 0.580), from (0.312, 0.607) to (0.427, 0.535), and from (0.376, 0.580) to (0.427, 0.535) with increasing x , y and z , respectively. Moreover, with increase the measuring temperature, the phosphor can remain the higher emission intensity, it means that this phosphor has the good thermal stability. The results have certain reference significance for obtaining the color adjustable phosphor for the white light emitting diodes.

Key words: luminescence; phosphor; host components

0 引言

近年来, 白色发光二极管 (light emitting diodes, LEDs) 以其能耗小、亮度高、寿命长等特点受到了研究者的广泛关注^[1]。目前, 商业化的白光

LEDs 主要是“蓝光 LED+黄色荧光粉”型器件, 但是, 这类器件存在色温较高、显色性较差等问题^[2]。因此, 新的替代方式成为了研究者的探究热点, 而利用“紫外-近紫外芯片+多色荧光粉”来获取白光 LEDs 即可实现低色温、高显色性的目

* E-mail: wangzj1998@sohu.com

收稿日期: 2022-03-28 修订日期: 2022-05-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51672066) 和河北省高层次人才 (A201902005) 资助项目

标,基于此,高效的荧光粉成为了发光领域的研究热点。例如,吴义炳等^[3]利用 Mn⁴⁺ 掺杂 Sr₄Al₁₄O₂₅ 获得了红色荧光粉,材料在紫外-近紫外-蓝色区域均有较好的吸收,显示了很好的应用前景;杨英等^[4]制备了红色荧光粉 KLa_{1-x}(MoO₄)₂:Eu³⁺,该材料在393 nm 和463 nm 附近都有很好的吸收,同时通过添加助剂等方式有效地改善了材料性能,表现出了一定的应用价值;YANG 等^[5]制备了高温稳定性 Y₂Mg_{0.8}Sr_{0.2}Al₄SiO₁₂:Eu²⁺ 蓝色发光材料,将材料与商业化的材料组合,得到了显示指数为 Ra=96.1 的白光 LEDs,表现出了很好的应用前景。由上面的分析可以看出,白光 LEDs 用荧光粉主要的激活剂离子是镧系原子,其比较常用的两种跃迁分别为 4*f*-4*f* 跃迁(4*f* 壳层内部的电子跃迁属于禁戒跃迁,光谱呈线状,如 Tb³⁺、Eu³⁺、Sm³⁺ 等等,这种跃迁受基质晶格变化影响较小,发光颜色变化较小)和 5*d*-4*f* 跃迁(是 4*f* 壳层与 5*d* 壳层之间的电子跃迁,属于允许跃迁,光谱呈带状,如 Ce³⁺ 和 Eu²⁺,这种跃迁受基质晶格变化影响较大,易产生发光颜色可调的发光)。因此,如果用 Ce³⁺ 离子或 Eu²⁺ 离子去替代基质中的阳离子,则有可能获得颜色可调的荧光粉。Ce³⁺ 离子或 Eu²⁺ 离子所处的晶体场强度不同导致荧光粉的发光颜色不同^[6-9]。实际上,影响材料发光性能的不仅是激活离子,基质也是关键,磷酸盐具有环保、热稳定性高和廉价等优点,被认为是一种很有应用前景的发光材料基质体系,尤其是硅铈石结构型磷酸盐 M₃^IM^{II}(PO₄)₃(M^I=Ca, Sr, Ba and Pb, M^{II}=La, Y, Sc, Bi, Tb, In)得到了越来越多研究者的关注^[10-13]。在硅铈石结构磷酸盐中,稀土元素被周围的 PO₄ 基团隔离,其中的所有 M^I 和 M^{II} 离子处在晶胞结构中的同一个位置,所有的 P 原子处在晶胞结构中的另一个相同的位置,这对分析不同的因素影响荧光粉的发光很有利^[14, 15]。基于此,为了得到发光性能可调的荧光粉,本文选择硅铈石结构型化合物作为基质,制备了 (Ba/Sr/Ca)_{2.9}Ce(PO₄)₃:0.1Eu²⁺ 荧光粉,通过调控基质中阳离子的种类和比例,获得了颜色可调型荧光粉,研究结果为开展白光 LEDs 用颜色可调型荧光粉提供了参考。

1 样品的制备和表征

1.1 合成(Ba/Sr/Ca)_{2.9}Ce(PO₄)₃:0.1Eu²⁺

采用高温固相法制备 (Ba/Sr/Ca)_{2.9}Ce(PO₄)₃:0.1Eu²⁺ 系列荧光粉。所用原料包括碳酸钙 (CaCO₃, 分析纯 99.99%)、碳酸锶 (SrCO₃, 分析纯

99.99%)、碳酸钡 (BaCO₃, 分析纯 99.99%)、磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄, 分析纯 99.99%)、氧化铈 (CeO₂, 分析纯 99.99%)、氧化铕 (Eu₂O₃, 分析纯 99.99%)。按照既定的化学计量比,称量原料,将称量好的原料置于玛瑙研钵中进行研磨,研磨时间为 30 min,将研磨好的原料置于刚玉坩埚中,将坩埚放于马弗炉中,于 850 °C 下预烧 2 h,然后在 1150 °C 碳还原环境下持续煅烧 4.5 h,冷却后将荧光粉进行研磨,得到待测材料。

1.2 材料的表征

采用日本岛津 XRD6000 型 X 射线衍射仪扫描样品,辐射源为 Cu 靶 Kα(λ=0.154 06 nm),管电压管电流分别为 40 kV 和 30 mA,扫描速度为 5°/min。采用 Hitachi F-4600 荧光光谱仪测定样品的发射光谱和激发光谱,激发源为 150 W 的 Xe 灯,扫描速度为 1200 nm/min,入射和出射狭缝宽度均为 2.5 nm。利用 TAP-02 高温控制荧光系统,控制荧光粉的温度,再利用 Hitachi F-4600 荧光光谱仪测量荧光粉在不同温度下的发射光谱。采用 Horiba FL-1057 测量荧光粉的荧光衰减曲线。利用光谱分析系统—PMS-80 UV-VIS-NEAR IR 测量色坐标。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 表示样品 (Ba/Sr/Ca)_{2.9}Ce(PO₄)₃:0.1Eu²⁺ 的 XRD 衍射谱,与标准卡片相比,可以从图中看出在同样的合成条件下,Ba_{2.9}Ce(PO₄)₃:0.1Eu²⁺ 晶体

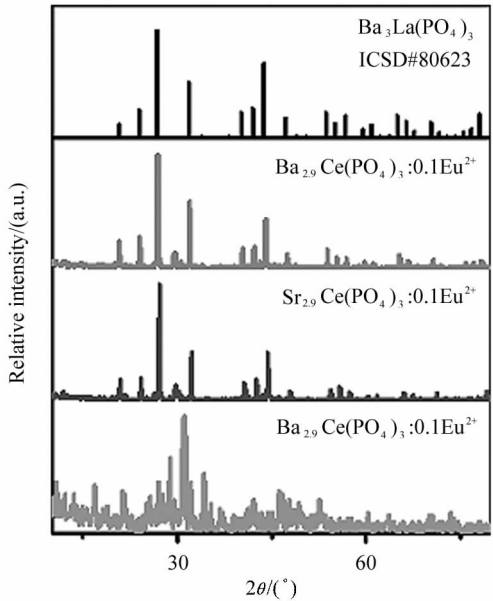


图 1 (Ba/Sr/Ca)_{2.9}Ce(PO₄)₃:0.1Eu²⁺ 的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of (Ba/Sr/Ca)_{2.9}Ce(PO₄)₃:0.1Eu²⁺

的合晶程度最好,其次是 $\text{Sr}_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$, 再次是 $\text{Ca}_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 。原因可能是因为原材料中 BaO , SrO , CaO 的离子化合键相比, BaO 的更易断裂,而 CaO 的更不易断裂,即破坏 BaO 的离子化合键最容易,而破坏 CaO 的最难。

2.2 $(\text{Ba}/\text{Sr}/\text{Ca})_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的发光特性

图 2(a)为监测 $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的 525 nm 发射峰时得到的激发光谱。图 2(b)为 400 nm 光激发下, $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的归一化发射光谱,插图为 x 变化时,对应的发射峰值。 $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱对应 Eu^{2+} 的 $5d$ 到 $4f$ 跃迁发射,为不对称发射峰,且 x 增大时,样品的发射峰由 515 nm 红移至 540 nm。可以通过晶体场强度来解释一下样品发射峰的红移现象。由式 (1) 可知^[16, 17]:

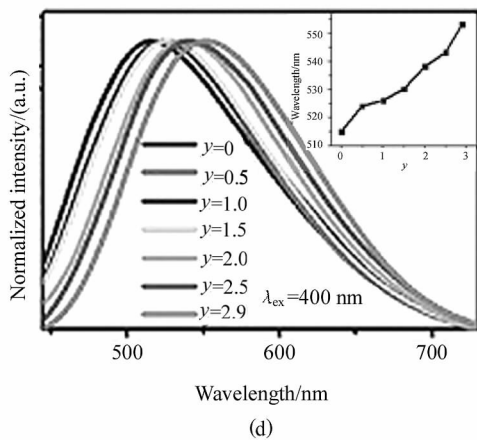
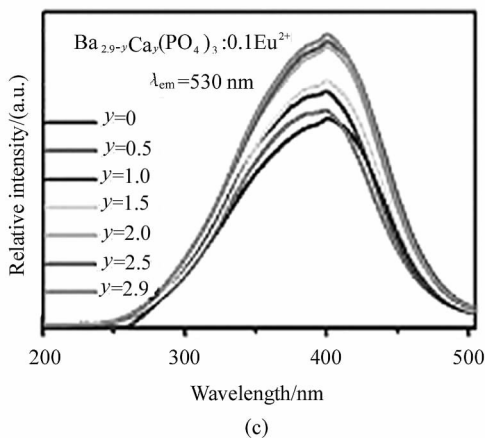
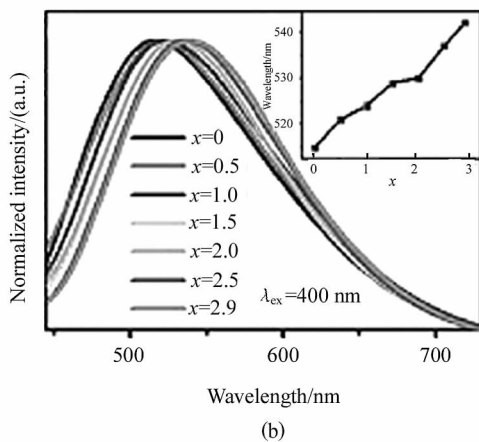
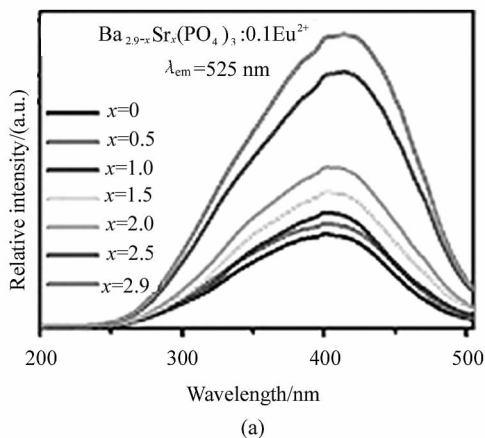
$$D_q = ze^2r^2/6R^5, \quad (1)$$

式中, D_q 是能级分离的度量, R 代表中心离子与其配体的距离, z 是阴离子的电荷或者价态, r 是 d 波函数, e 是电子的电荷。

对于 $d(\text{Eu-O})$ 轨道,如果 z , e 和 r 相等,则 D_q 是 $1/R^5$ 的方程。较小的 Sr^{2+} 替代 Ba^{2+} , r 变大,晶体场强度减小。因此, Eu^{2+} 的晶体场劈裂能合理地减小,导致最低 $5d$ 状态的逐渐增加,造成荧光粉发射峰红移,即由 515 nm 红移至 540 nm。同样,图 2(d)为 400 nm 光激发下, $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的归一化发射光谱;插图为 y 变化时,对应的发射峰值。 $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的发射峰从 515 nm 移至 553 nm,同样源于晶体场强度的变化。图 2(e)为 400 nm 光激发下, $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的归一化发射光谱,其发射峰由 540 nm 红移至 553 nm,插图进一步说明了峰值随 z 的变化情况,其原因同样是晶体场强度的变化。

$\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的荧光衰减曲线如图 3 所示,其可以利用双指数方程拟合^[18-20]:

$$I(\tau) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_2}\right), \quad (2)$$



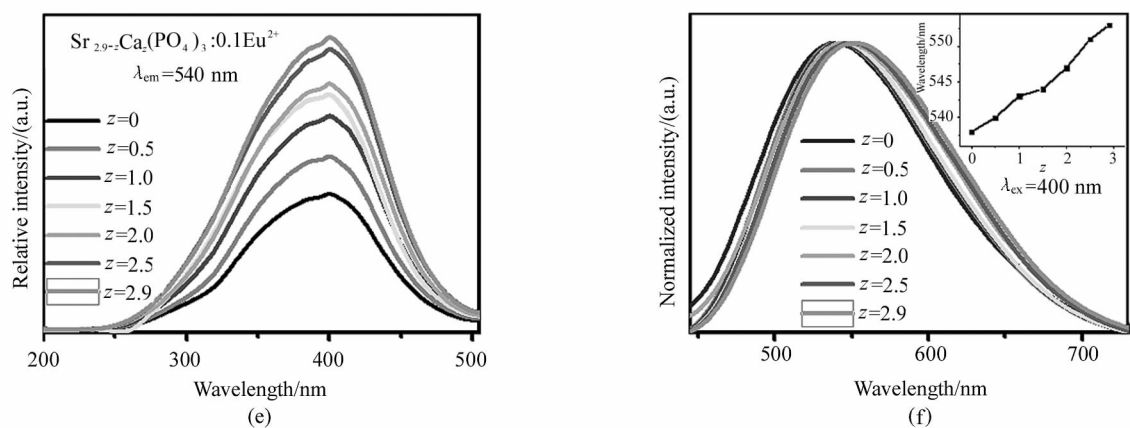


图 2 (a)和(b) $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱和归一化发射光谱($\lambda_{\text{em}}=525\text{ nm}$; $\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$),插图:主发射峰随 x 的变化情况;(c)和(d) $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱和归一化发射光谱($\lambda_{\text{em}}=530\text{ nm}$; $\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$),插图:主发射峰随 y 的变化情况;(e)和(f) $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱和归一化发射光谱($\lambda_{\text{em}}=540\text{ nm}$; $\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$),插图:主发射峰随 z 的变化情况

Fig. 2 (a) Excitation spectra and (b) normalized emission spectra of $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=525\text{ nm}$; $\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$); Inset: Emission peaks as a function of x ; (c) Excitation spectra and (d) normalized emission spectra of $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Sr}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=530\text{ nm}$; $\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$); Inset: Emission peaks as a function of y ; (e) Excitation spectra and (f) normalized emission spectra of $\text{Ba}_{2.9-z}\text{Sr}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=540\text{ nm}$; $\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$); Inset: Emission peaks as a function of z

式中, I 和 I_0 分别为寿命为 τ 和0时的发光强度, A_1 和 A_2 是常数; t 是时间; τ_1 和 τ_2 分别代表衰减快的慢的荧光寿命。则平均寿命 τ^* 可由下式计算

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

由式(3)和图3可以得出, $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的荧光寿命在增加,结果如表1所示。

图4为样品的色坐标和发光照片,可见材料的发光颜色出现了较大的变化。左图显示 $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的色坐标由(0.312,0.607)变到(0.376,0.580), $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 由(0.312,0.607)变到(0.427,0.535), $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 由(0.376,0.580)变到(0.427,0.535),说明改变基质中阳离子种类和比例可以实现调控荧光粉发光颜色的目的。

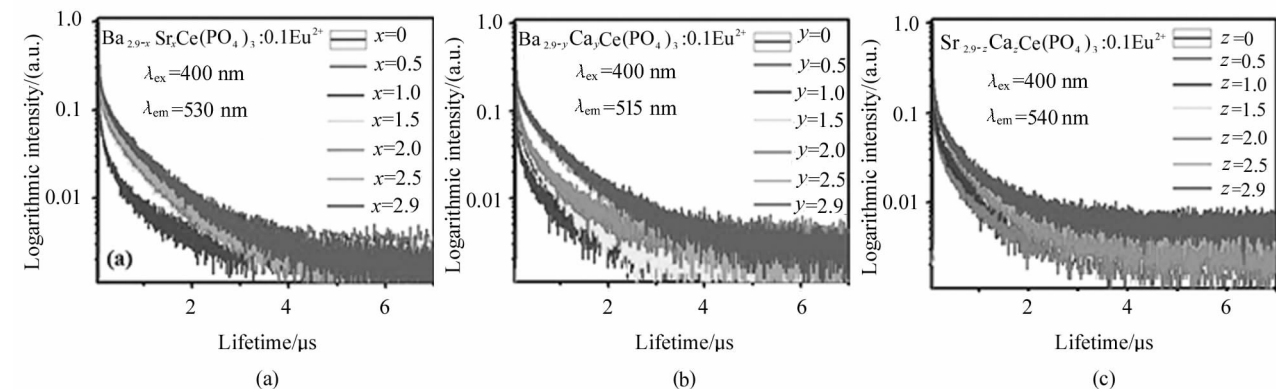


图 3 $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的荧光衰减曲线

Fig. 3 Decay curves of $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$

表 1 $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的平均寿命 (τ^*)

Tab. 1 Average lifetimes (τ^*) of $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$

x	$\tau^*/\mu\text{s}$	y	$\tau^*/\mu\text{s}$	z	$\tau^*/\mu\text{s}$
0	0.634	0	0.634	0	0.634
0.5	0.682	0.5	0.652	0.5	0.650
1.0	0.695	1.0	0.668	1.0	0.672
1.5	0.704	1.5	0.692	1.5	0.695
2.0	0.733	2.0	0.707	2.0	0.712
2.5	0.761	2.5	0.739	2.5	0.729
2.9	0.786	2.9	0.775	2.9	0.766

右图给出了紫外灯照射下,基质阳离子变化时, $(\text{Ba}/\text{Sr}/\text{Ca})_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的发光照片,可见, $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的发光颜色由黄绿色变为淡黄色, $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 从黄绿色变为黄色, $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 从淡黄色变为黄色。

荧光粉的温度稳定性是决定其能否用于 LEDs 的关键指标,基于此,实验测试了材料的变温光谱,

结果如图 5 所示。可以看出,随着温度的升高,几种材料的发射强度均出现了下降,但是,在温度为 100 ℃ 时,材料的发射强度基本可以保持室温时的一半,说明材料具有较好的温度稳定性。同时,通过与前期的研究结果比较^[9]发现,基质组分的微变对材料温度稳定性的影响不是很大,说明发光颜色可以很好地通过基质组分调控。

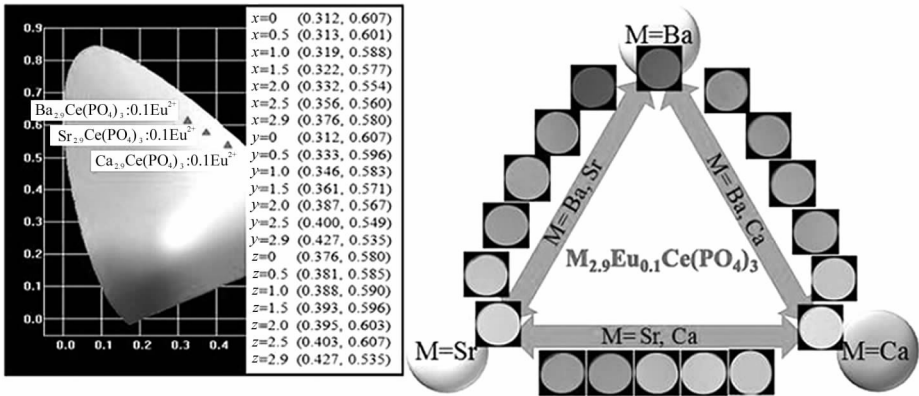
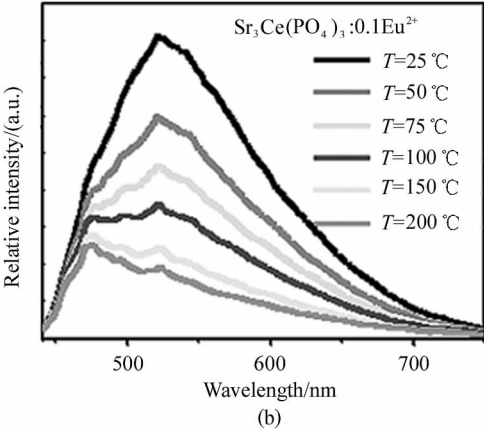
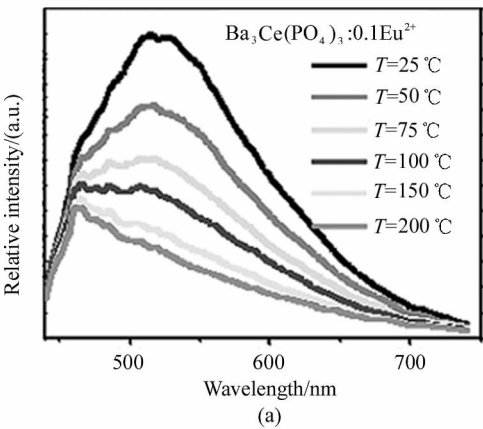


图 4 $(\text{Ba}/\text{Sr}/\text{Ca})_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉的色坐标和发光照片

Fig. 4 CIE and luminescent photos of serieis of $(\text{Ba}/\text{Sr}/\text{Ca})_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ phosphors



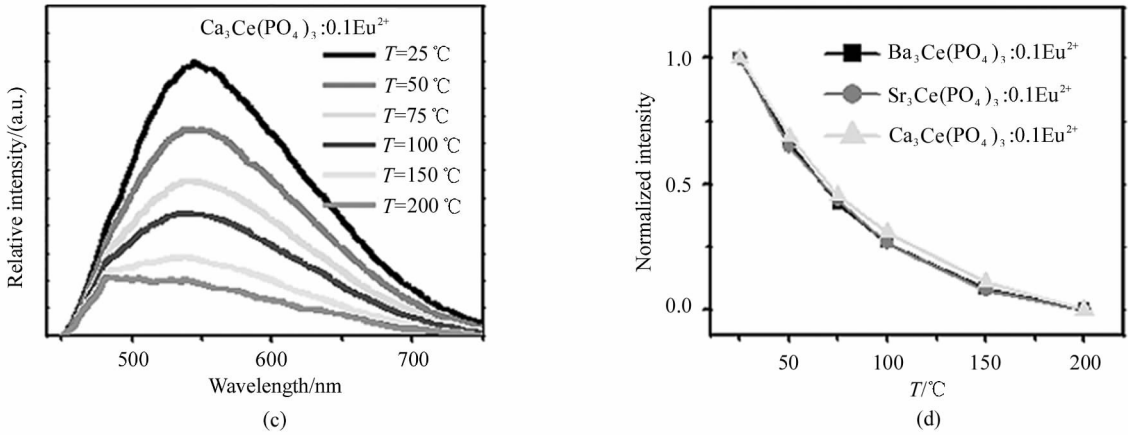


图 5 (a) $\text{Ba}_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$; (b) $\text{Sr}_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 和 (c) $\text{Ca}_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的变温光谱; (d) 荧光粉的发射强度随温度的变化情况

Fig. 5 Thermal spectra of (a) $\text{Ba}_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$; (b) $\text{Sr}_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ and (c) $\text{Ca}_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$; (d) Emission intensities of phosphors as a function of temperature

3 结 论

采用高温固相法制备了 $(\text{Ba}/\text{Sr}/\text{Ca})_{2.9}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉。改变 Ba、Sr 和 Ca 比例可以有效调控材料的发光颜色,当 x 增大时, $\text{Ba}_{2.9-x}\text{Sr}_x\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的主发射峰由 515 nm 红移到 540 nm,色坐标由 (0.312, 0.607) 变为 (0.376, 0.580); y 值增大时, $\text{Ba}_{2.9-y}\text{Ca}_y\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的主发射峰值由 515 nm 红移到 553 nm,色坐标移至 (0.427, 0.535),而随着 z 值增大, $\text{Sr}_{2.9-z}\text{Ca}_z\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:0.1\text{Eu}^{2+}$ 的主发射峰红移至 553 nm,色坐标为 (0.427, 0.535)。材料的温度稳定性表明,材料具有较好的应用前景。综上可知,改变基质组分可以有效地调控 Eu^{2+} 的发光颜色,这为白光 LEDs 用多色荧光粉的设计提供了思路。

参考文献:

[1] ZHANG N, WANG Z J, ZHAO J X, et al. Improving CRI and luminous efficiency of phosphor-converted full-spectrum WLEDs by powder sedimentation packaging[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2021, 3: 1115-1126.

[2] WEI Y, JIANG S G, LI P L, et al. Luminescence property and energy transfer of $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)(\text{PO}_4): \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2019, 30 (5): 481-485.

魏岳, 蒋树刚, 李盼来, 等. $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)(\text{PO}_4): \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 中的发光特性及其能量传递[J]. 光电子 • 激光, 2019, 30(5): 481-485.

[3] WANG Y R, GENG X J, XIE J X, et al. Synthesized and luminescent properties of white phosphor $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2: \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ [J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2019, 30(10): 1043-1049.

王永锐, 耿秀娟, 解吉星, 等. $\text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 掺杂的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 白色荧光粉的制备与发光性能的研究[J]. 光电子 • 激光, 2019, 30(10): 1043-1049.

[4] YANG Y, CHEN Y J, GENG X J, et al. Improvement of luminescence properties of $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2: \text{Eu}_x^{2+}$ phosphor[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2020, 31(6): 607-612.

杨英, 陈永杰, 耿秀娟. 提高 $\text{KLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2: \text{Eu}_x^{2+}$ 荧光粉发光性能的研究[J]. 光电子 • 激光, 2020, 31(6): 607-612.

[5] YANG H F, LI P L, YE Z J, et al. Structural modulation designed a thermally robust blue-cyan emitting phosphor $\text{Y}_2\text{Mg}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}: \text{Eu}^{2+}$ for the high color rendering index white LEDs [J]. Optics Letters, 2021, 46 (22): 5639-5642.

[6] ZHENG P, DING G Z, XIE R J. Research progress on optical quenching Ce^{3+} and Eu^{2+} -doped luminescent materials [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2021, 42 (10): 1447-1457.

郑鹏, 丁国真, 解荣军. Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 掺杂荧光材料的光猝灭机理研究进展[J]. 发光学报, 2021, 42(10): 1447-1457.

[7] TAN C J, LI P L, LI Q S, et al. Improvement of thermal stability and photoluminescence in $\text{Mg}_2\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$ by the cation substitution of Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} ions[J]. Dalton Transactions, 2021, 50: 13138-13148.

- [8] LI W L, DAI P P. Luminescence characteristics of poly-aluminate broadband cyan phosphor[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2021, 42(9): 1376-1385.
李婉璐, 戴鹏鹏. 多铝酸盐宽带青色荧光粉发光特性[J]. 发光学报, 2021, 42(9): 1376-1385.
- [9] ZHANG H L, YUAN D W, MI X Y, et al. Color tuning in $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) phosphors via cation substitution[J]. Dalton Transactions, 2020, 49: 8949-8958.
- [10] JIA Y C, LV W, GUO N, et al. Realization of color hue tuning via efficient Tb^{3+} - Mn^{2+} energy transfer in $\text{Sr}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3:\text{Mn}^{2+}$, a potential near-UV excited phosphor for white[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15: 6057-6062.
- [11] WANG Z J, LOU S Q, LI P L. Enhanced orange-red emission of $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ via energy transfer[J]. Journal of Luminescence, 2014, 156: 87-90.
- [12] KUO T W, CHEN T M. A green-emitting phosphor $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ with efficient energy transfer for fluorescent lamp[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(6): J216-J220.
- [13] JIAO M M, GUO N, LV W, et al. Synthesis, structure and photoluminescence properties of europium-, terbium-, and thulium-doped $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ phosphors[J]. Dalton Transactions, 2013, 42: 12395-12402.
- [14] LI T, LI P L, WANG Z J, et al. Substituting different cations in tuning of the photoluminescence in $\text{Ba}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$ [J]. Inorganic Chemistry, 2016, 55: 8758-8769.
- [15] BAI Q Y, WANG Z J, LI P L, et al. Tunable blue-green emitting and energy transfer a $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ codoped $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ phosphor for near-UV white LEDs[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39: 8933-8939.
- [16] GUO N, YOU H P, JIA C Z, et al. A Eu^{2+} and Mn^{2+} -coactivated fluoro-apatite-structure $\text{Ca}_6\text{Y}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ as a standard white-emitting phosphor via energy transfer[J]. Dalton Transactions, 2014, 43: 12373-12379.
- [17] HUANG C H, WU P J, LEE J F, et al. $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr})_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphors for white-light near-UV LEDs through crystal field tuning and energy transfer[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 10489-10495.
- [18] HUANG C H, CHEN T M, LIU W R, et al. A single-phased emission-tunable phosphor $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ with efficient energy transfer for white-light-emitting diodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2: 259-264.
- [19] HUANG C H, CHEN T M. A novel single-composition trichromatic white-light $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{GaO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor for UV-light emitting diodes[J]. Journal of Physical Chemistry, 2011, 115: 2349-2355.
- [20] WANG M H, LIU J S, KONG L Y, et al. Preparation and energy transfer mechanism of single-host white-light-emitting $\text{NaLaMgWO}_6:\text{Dy}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ phosphor[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2020, 41(5): 519-528.
王明华, 廖金生, 孔莉芸, 等. 近紫外激发单基质白光荧光粉 $\text{NaLaMgWO}_6:\text{Dy}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ 的制备及能量传递[J]. 发光学报, 2020, 41(5): 519-528.

作者简介:

王志军 (1979—), 女, 博士, 教授, 主要从事稀土掺杂发光材料及应用方面的研究。