

文章编号: 1000-7032(2021)09-1376-10

多铝酸盐宽带青色荧光粉发光特性

李婉璐, 戴鹏鹏*

(新疆师范大学物理与电子工程学院 新疆矿物发光及其微结构重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘要: 通过高温固相法成功合成了系列宽带发射且发光颜色可调的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉。X 射线衍射、扫描电子显微镜和能量色散 X 射线能谱元素映射图像结果证明合成了纯相且元素分布均匀的铝酸盐荧光粉。在 361 nm 近紫外光激发下, 随着 Ce^{3+} 掺杂浓度逐渐增加, $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:x\text{Ce}^{3+}$ 样品的发光强度逐渐增强且发光颜色由蓝光逐渐调节到青光。在 $x = 0.05$ mol 时, $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:0.05\text{Ce}^{3+}$ 样品发光强度达到最大值, 荧光内量子产率为 30.8%。稳态光谱和荧光寿命结果证实, 当 Ce^{3+} 掺杂浓度大于 0.05 mol 时, $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:x\text{Ce}^{3+}$ 样品发生浓度猝灭, 该浓度猝灭主要归因于邻近的 Ce^{3+} - Ce^{3+} 之间的能量传递。 $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:0.05\text{Ce}^{3+}$ 样品表现出光谱覆盖范围为 365 ~ 650 nm, 主峰位于 450 nm 的青光发射, 其半高宽为 120 nm。该不对称的宽发射带主要源于占据基质晶格中 Ba1 和 Ba2 格位的两个 Ce^{3+} 发光中心。将 $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:0.05\text{Ce}^{3+}$ 和商用红色荧光粉混合制备出简单的可被紫外光 ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) 激发的二色 pc-WLEDs, 并实现了显色指数和相关色温可调的全可见光谱白光。该宽带青色发光的 $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:0.05\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉在全光谱照明领域具有潜在应用。

关键词: 宽带发射; 青色光谱间隙; Ce^{3+} 掺杂; 铝酸盐; 全光谱

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210178

Luminescence Characteristics of Polyaluminate Broadband Cyan Phosphor

LI Wan-lu, DAI Peng-peng*

(Xinjiang Key Laboratory of Mineral Luminescence and Microstructure, School of Physics and Electronic Engineering,

Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

* Corresponding Author, E-mail: daipp614@nenu.edu.cn

Abstract: In this paper, a series of broadband-emitting and tunable $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) phosphors were successfully synthesized by the high-temperature solid-phase method. The results of X-ray diffraction, scanning tunnel electron microscopy and EDS mapping proved that we synthesized aluminate phosphor with pure phase and uniform element distribution. Under the excitation of near-ultraviolet light wavelength of 361 nm, we found that the luminous intensity of $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:x\text{Ce}^{3+}$ samples gradually increased and the luminous color of $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:x\text{Ce}^{3+}$ samples gradually change from blue to cyan as the Ce^{3+} concentration increased. When $x = 0.05$ mol, the luminescence intensity of the $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:0.05\text{Ce}^{3+}$ sample reaches the maximum, and the fluorescence internal quantum yield is 30.8%. Steady-state spectroscopy and fluorescence lifetime results confirm that when the doped Ce^{3+} concentration is greater than 0.05 mol, the $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:x\text{Ce}^{3+}$ sample undergoes concentration

收稿日期: 2021-05-07; 修订日期: 2021-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(517040); 自治区科技部高层次人才引进计划项目; 天山人才三期; 新疆师范大学教育厅重点实验室招标课题(KWFG2002)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(517040); High-level Talents Introduction Program of the Ministry of Science and Technology of the Autonomous Region; Tianshan Talent Phase III; Key Laboratory of Education Department of Xinjiang Normal University(KWFG2002)

quenching, and the concentration quenching is mainly due to the energy transfer between adjacent Ce^{3+} - Ce^{3+} . The $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:0.05\text{Ce}^{3+}$ sample exhibits a cyan emission with a spectral coverage of 365–650 nm, a main peak at 450 nm, and its full width at half maximum is 120 nm. The asymmetric broad emission band mainly originates from the two Ce^{3+} emission centers occupying the Ba1 and Ba2 sites in the host lattice. Simple dichromatic pc-WLEDs with UV excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$), full-visible-spectrum white light with adjustable color index and associated color temperature were prepared by mixing $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:0.05\text{Ce}^{3+}$ with a commercial red phosphor. The $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:0.05\text{Ce}^{3+}$ phosphor with broadband cyan luminescence developed in this work has potential applications in the field of full-spectrum lighting.

Key words: broadband emission; cyan spectral gap; Ce^{3+} doped; aluminate; full spectrum

1 引 言

荧光粉转换型白光发光二极管 (pc-WLEDs) 由于其发光效率高、寿命长、环境友好、稳定性好等优点而倍受学术界和照明产业界的广泛关注^[1]。目前,商用的 pc-WLEDs 制备方法是蓝色 LED 芯片与黄色荧光粉 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) 相结合,通过蓝光+黄光复合得到白光。然而,由于商用 pc-WLEDs 光谱中红光成分不足,致使该类型的 pc-WLEDs 器件的显色指数偏低 ($\text{CRI} < 75$),不能满足室内低色温、暖白光的照明需求^[2]。产生白光的另一种方法是将近紫外 LED 芯片与三基色(红/绿/蓝)荧光粉相结合,这种方法几乎克服了上面提到的所有缺点。目前在这种方法中使用的蓝色和绿色荧光粉缺少可覆盖 480~520 nm 区域的青色发光成分,从而产生“青色间隙”,仍对全光谱发射有一定抑制作用。因此,开发在近紫外 LED 芯片驱动下能够弥补这一间隙的青色荧光粉尤为重要^[3-5]。据报道,宽带的青色发光材料在一定程度上可以替代传统三基色荧光粉中蓝色和绿色荧光粉,并能覆盖它们之间的光谱间隙,将这种青色发光材料与宽带的红色荧光粉相结合,可以产生高质量的白光^[6-7]。例如,中科院宁波物构所刘永福课题组提出将研发的半高宽为 118 nm 的 $\text{Ba}_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Ce}^{3+}$ 青色荧光粉与商用宽带红色荧光粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 结合,获得了显色性为 90.6 和色温为 4 193 K 的高质量白光^[8]。因此,开发一种宽带的青色发光材料替代传统三基色荧光粉中的蓝色和绿色荧光粉,不仅可以弥补三基色转换白光方法中青色发光不足的缺陷,同时还可以简化 pc-WLEDs 的制备工艺,降低其

生产成本。

在荧光粉体系中,稀土 Ce^{3+} 离子由于具有自旋允许的 4f-5d 特征跃迁,因而成为众多发光中心离子中最为常用的一种离子^[9]。值得注意的是,稀土 Ce^{3+} 的 4f¹ 基态可以分裂为两个能级 ($^2\text{F}_{7/2}$ 和 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级),因此,大多数 Ce^{3+} 激活的发光材料都会很自然地表现出一个不对称的宽带发射。这个不对称的宽发射带主要归因于 5d 能级上的电子跃迁至 $^2\text{F}_{7/2}$ 和 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级所产生的两个发射带叠加所致^[10-11]。因此, Ce^{3+} 离子被认为是一种获取宽带发射荧光材料的最理想的激活剂离子。此外,众所周知, Ce^{3+} 发射强烈地依赖于其所占据晶体学格位的局部配位场环境^[12]。如果发光中心 Ce^{3+} 在基质晶格中能够占据多个具有不同配位环境的阳离子格位,那么这些具有不同配位环境的 Ce^{3+} 离子的发射谱带很有可能同时叠加形成一种超宽的发射带^[13]。例如, $\text{Y}_3\text{Si}_5\text{N}_9\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ 橙色荧光粉中 Ce^{3+} 通过取代两个晶体场环境不同的 Y^{3+} 离子实现了半高宽为 178 nm 的宽带发射^[14]。最近还报道了一种半高宽为 165 nm 的新型 $\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:\text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉,这种宽带发射来自于基质中两个不同的 Ce^{3+} 发光中心^[15]。这些研究表明,在不同的荧光粉体系中,形成多个发光中心可以有效地产生宽带发射。据报道,六铝酸盐结构的 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 化合物由于晶体结构刚性强、多阳离子格位、化学性质稳定等特性,已在等离子体显示器 (PDPs)、场发射显示器 (FEDs) 和太阳能电池等技术领域被广泛应用^[16-17]。目前,许多研究小组已经对稀土 (Eu^{2+} 和 Tb^{3+})、过渡金属 (Mn^{2+} 和 Cr^{3+}) 和主族元素 Bi^{3+} 掺杂的 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 发光材料的发光进行了大量报道^[18-23]。

然而,稀土 Ce^{3+} 掺杂的 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 的报道很有限。 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 化合物的晶体结构中包含了五种 Al 晶体学格位和两种 Ba 晶体学格位(图 1(a))。这种多阳离子格位的晶体结构所产生的丰富的晶体场环境为我们设计 Ce^{3+} 激活宽带的发光材料提供大量的机会。因此,在上述研究的启发下,我们期望合成 Ce^{3+} 激活的 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 宽带发射荧光材料。

本文通过高温固相法合成了系列发光颜色可调的、宽谱带的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) ($\text{BAO}:x\text{Ce}^{3+}$) 荧光粉。X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能量色散 X 射线能谱元素映射图像(EDS mapping)结果证实我们合成了纯相且元素分布均匀的六铝酸盐荧光粉。稳态光谱和荧光寿命结果表明,当 Ce^{3+} 掺杂的浓度为 0.05 mol 时,样品呈现为半高宽为 120 nm 的青光发射,发光强度达到最大值,荧光内量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)为 30.8%。当进一步增加 Ce^{3+} 浓度,发光强度逐渐减弱,这主要归因于邻近的 Ce^{3+} - Ce^{3+} 之间的能量传递引起的浓度猝灭,临界距离约为 1.581 nm。此外,BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ 样品的光谱连续红移,从峰位为 433 nm 的蓝光到峰位为 450 nm 的青光连续可调,这与 CIE 色度坐标结果一致。文中发射光谱的红移归因于斯托克斯位移增大以及晶体场劈裂增强。我们将 BAO:0.05 Ce^{3+} 青色荧光粉与商用红色发光(Sr,Ca) $\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉混合,并结合近紫外光 LED 芯片,获得了系列发光颜色和色温可控的白光 LED 器件。本工作表明,我们所合成的这种宽谱带 BAO:0.05 Ce^{3+} 青色荧光粉在 pc-WLEDs 领域具有广阔的应用前景。

2 实 验

2.1 合成方法

采用高温固相法合成一系列 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 粉末样品。按化学计量比准确称量,原料为 BaCO_3 (99.99%)、 Al_2O_3 (99.99%) 和 CeO_2 (99.99%), 并加入质量百分比为 5% 的 H_3BO_3 (99.99%) 作为助熔剂。在玛瑙研钵中研磨 40 min 后,将形成的混合物转移至氧化铝坩埚中,然后放置在高温管式炉中,在 H_2 (5%) 和 N_2 (95%) 的还原气氛下高温 1 500 °C 煅烧 6 h。待管式炉自然冷却至室温后取出氧化铝

坩埚,将退火后的样品进行二次研磨,得到最终的粉末样品。

2.2 样品表征

使用日本岛津 XRD-700 型粉末衍射仪进行物相鉴定和结构分析。X 射线光源为单色器过滤的 $\text{Cu-K}\alpha 1$ 射线(波长 $\lambda = 0.154\ 06$ nm),工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫描范围 $15^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度为 $5(^\circ)/\text{min}$ 。通过场发射扫描隧道电子显微镜(FE-SEM, S-4800, Hitachi)采集 SEM 图像和能量色散 X 射线能谱(EDS)元素映射图像。使用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-2550 PC, 日本岛津公司)测定漫反射(DR)光谱。采用英国爱丁堡稳态/瞬态荧光光谱仪(FLS920)测量样品的激发(PLE)、发射光谱(PL)和荧光寿命衰减曲线,在测量过程中,采用 450 W 氙灯(Ushio UXL-500D)作为激发光源。PL 量子产率(PLQY)由 PLQY 测量系统(C11347-11, Hamamatsu Photonics, Japan)采集。所有测试结果均在室温下测量得到。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构与物相表征

$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 基质属于空间群为 $P63/mmc$ (No. 194) 的六方晶系,呈高度凝聚的层状反中心对称结构,它包含了五种 Al 晶体学格位和两种 Ba 晶体学格位(图 1(a))。Al4 格位与 6 个氧原子配位形成 AlO_6 八面体,而 Al1、Al2、Al3、Al5 格位与 4 个氧原子配位形成 AlO_4 四面体(图 1(b)), 这些 AlO_4 四面体和 AlO_6 八面体通过共享 BAO 晶格中的顶点、边和面来构成一个刚性的三维网络

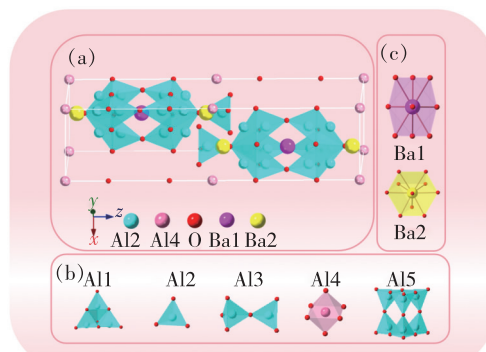


图 1 典型的 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体结构(a), 及 Al(1) ~ Al(5) (b) 和 Ba(1)、Ba(2) 的配位环境(c)。

Fig. 1 Typical crystal structure of $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (a), and coordination environment of Al(1) - Al(5) (b) and Ba(1), Ba(2) (c).

结构。Ba1 和 Ba2 分别与 9 个 O 和 10 个 O 原子配位,形成 9 配位的 $Ba1O_9$ 和 10 配位的 $Ba2O_{10}$ 多面体(图 1(c)), Ba1 (Wyck. 2d) 位于 AlO_4 周围, Ba2 (Wyck. 4f) 位于 AlO_6 的间隔层。如上所述, $BaAl_{12}O_{19}$ 基质具有相对稳定的刚性晶体结构,包含多个配位环境不同的阳离子格位,为发光中心 Ce^{3+} 掺杂提供了丰富的晶体场环境,从而为实现宽带发射提供了可能性。

图 2(a) 为 $BAO: xCe^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉的 XRD 图谱。所有样品的 X 射线衍射图谱

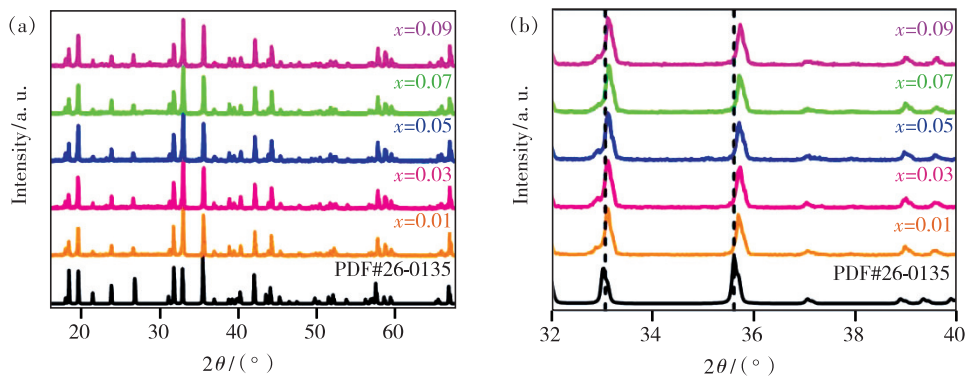


图 2 (a) $BAO: xCe^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉的 XRD 图谱以及 $BaAl_{12}O_{19}$ 的标准卡片; (b) 样品在 $32^\circ \sim 40^\circ$ 的局部放大 XRD 衍射图。

Fig. 2 (a) XRD patterns of $BAO: xCe^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) samples and standard card of $BaAl_{12}O_{19}$. (b) Sample was locally enlarged XRD at $32^\circ - 40^\circ$.

我们又进一步调查了 $BAO: 0.05Ce^{3+}$ 荧光粉颗粒形貌和粒径尺寸,发现 $BAO: 0.05Ce^{3+}$ 样品颗粒呈现不规则图案,平均颗粒尺寸为 $2 \sim 15 \mu m$

都与 $BaAl_{12}O_{19}$ 的标准卡片(PDF#26-0135)相对应,证明我们成功合成了不同浓度的 $BAO: xCe^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 化合物。在放大的 $32^\circ \sim 40^\circ$ 衍射峰图谱中(图 2(b)),随着 x 不断增加,样品的 X 射线衍射峰逐渐向大角度方向偏移,这归因于 Ce^{3+} 的离子半径($r=0.1196 \text{ nm}$, CN=9; $r=0.125 \text{ nm}$, CN=10)小于 Ba^{2+} 的离子半径($r=0.147 \text{ nm}$, CN=9; $r=0.152 \text{ nm}$, CN=10), Ce^{3+} 倾向于占据 Ba^{2+} 的位置,导致晶胞收缩和晶面间距减小,衍射峰向大角度移动,说明 Ce^{3+} 成功进入到 $BaAl_{12}O_{19}$ 基质晶格中。

(如图 3(a) 所示)。图 3(b) 显示的是从图 3(a) 中选出形貌特征相对规则的荧光粉颗粒的 SEM 照片,可以看到样品颗粒表面粗糙,几何形状不规

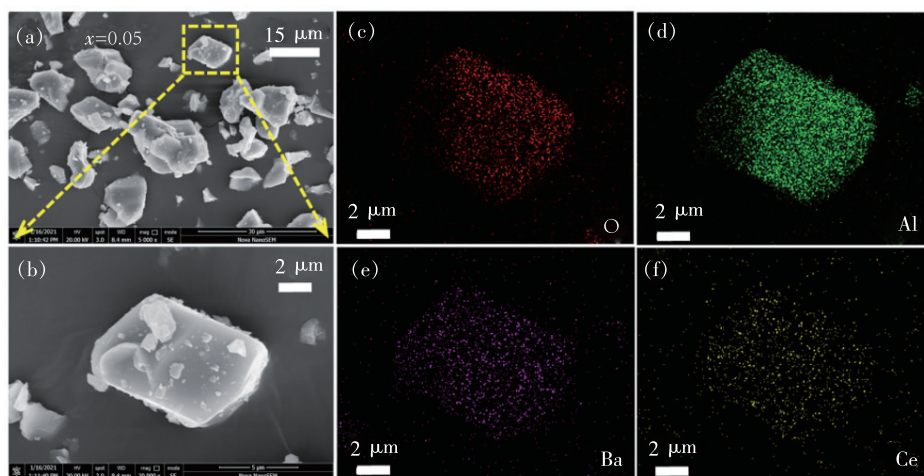


图 3 (a) $BAO: 0.05Ce^{3+}$ 样品的 SEM 图像; (b) (a) 图中所选区域的放大图; (c) ~ (f) O、Al、Ba 和 Ce 元素的元素映射图。

Fig. 3 (a) SEM image of $BAO: 0.05Ce^{3+}$ sample. (b) A larger view of the selected area in Fig. 3(a). (c) - (f) Element maps for O, Al, Ba and Ce elements.

则。为了进一步调查元素在颗粒中的分布情况，我们对该荧光粉颗粒进行原位的 EDS mapping 图像分析。从图 3(c) ~ (f) 可以清楚地看到样品颗粒中含有 Ba、Al、O 和 Ce 元素，且各元素在该颗粒中分布均匀。上述结果表明，我们成功地合成了纯相且元素分布均匀的 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉。

3.2 BaAl₁₂O₁₉: Ce³⁺ 荧光粉的光致发光特性

图 4 为 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.09$) 样品的漫反射光谱。所有样品在 200 ~ 400 nm 区域有一个宽的吸收带，这主要归因于基质的电荷迁移带和 Ce³⁺ 的 4f-5d 电子跃迁吸收。随着 Ce³⁺ 浓度的逐渐增加，吸收强度逐渐增大，表明我们合成的 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉的吸收范围与近紫外光 LED 芯片的发射波长 (360 ~ 400 nm) 可以较好地匹配。

图 5(a) 是 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 样品的光致发光光谱。在波长为 361 nm 的近紫外光激发下，样品发射光谱表现为覆盖蓝、青、绿区

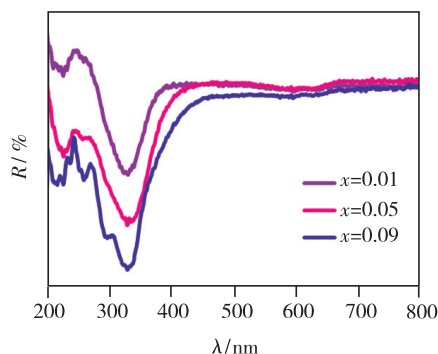


图 4 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.09$) 样品的 DR 光谱
Fig.4 DR spectra of BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.09$) samples

域的宽带发射 (365 ~ 650 nm)，发射主峰值位于 450 nm 左右，这个宽的发射带主要归于发光中心 Ce³⁺ 的 5d 到 4f 的能级跃迁。如图 5(b) 所示，随着 Ce³⁺ 浓度增加，样品的发光强度逐渐增强。在 $x = 0.05$ 时，发光强度达到最大值，PLQY 达到 30.8%，当掺杂浓度超过 0.05 mol 时，发射强度逐渐降低，我们推测这可能归因于 Ce³⁺ 的浓度猝

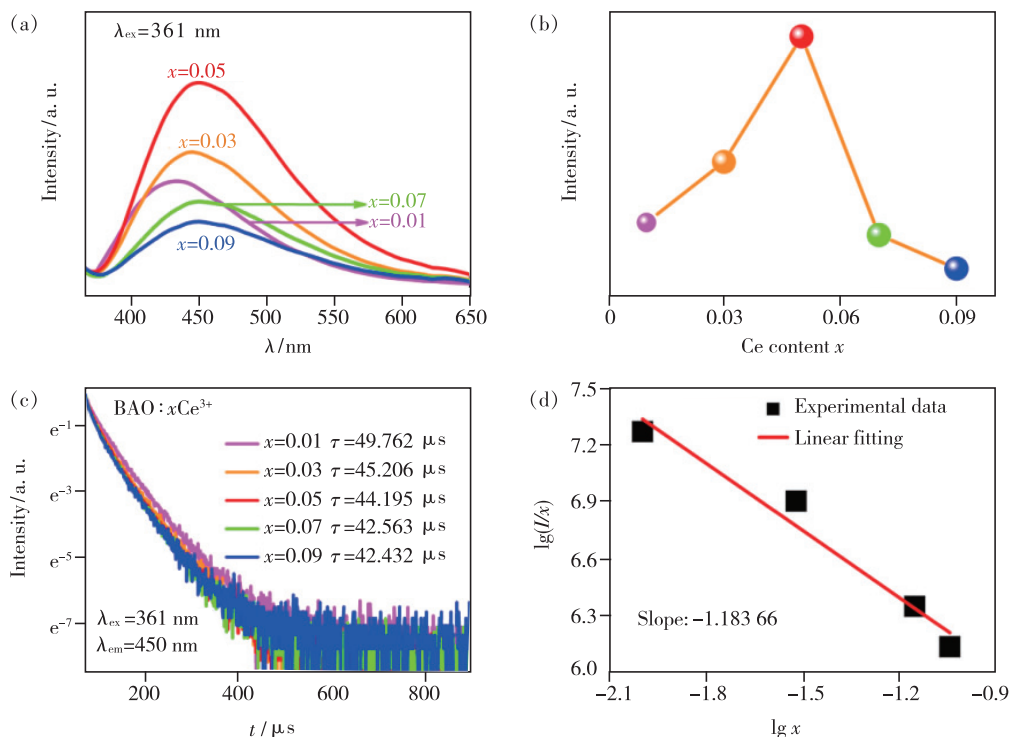


图 5 (a) BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉的 PL 光谱；(b) 发射强度随浓度变化曲线；(c) BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉的荧光寿命衰减曲线；(d) 在 361 nm 激发下 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.07, 0.09$) 荧光粉对于 $\lg(I/x)$ 和 \lgx 之间的线性拟合。

Fig.5 (a) PL spectra of BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) phosphors. (b) Emission intensity as a function of concentration. (c) Fluorescence lifetime decay curve of BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) phosphors. (d) Linear fitting between $\lg(I/x)$ and \lgx of BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.07, 0.09$) phosphors at 361 nm.

灯效应。荧光寿命衰减结果进一步证实了我们的上述猜测。在近紫外光 361 nm 激发下,监测 450 nm 处的发射峰我们得到了 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 的荧光寿命衰减曲线(如图 5(c)所示)。随着 Ce^{3+} 掺杂量的增加,荧光寿命衰减曲线呈非线性变化,且非线性衰减行为越来越明显,结果表明随着 Ce^{3+} 浓度增加, Ce^{3+} 去激发过程路径增加,致使这种 Ce^{3+} 荧光寿命衰减非线性变化凸显。所有样品的平均寿命 τ 可通过下列公式计算^[24]:

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}, \quad (1)$$

得到的 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 的平均寿命分别为 49.762, 45.206, 44.195, 42.563, 42.432 μs 。随着 Ce^{3+} 掺杂浓度的增加,荧光寿命逐渐减小。这是因为当 Ce^{3+} 掺杂浓度增加时, Ce^{3+} 离子之间的平均距离减小,当小到临界距离时, Ce^{3+} 发光中心间的相互作用增强,相邻 Ce^{3+} 之间的能量转移变得更频繁,从而为猝灭点提供了额外的衰减通道^[25]。为了进一步分析 Ce^{3+} 离子之间的能量传递机理,我们粗略估计发光中心的临界距离(R_c)为^[26]:

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4\pi\chi_c N} \right]^{1/3}, \quad (2)$$

其中, V 为单位晶胞的体积, χ_c 为 Ce^{3+} 的临界掺杂浓度, N 表示单位晶胞内可以被 Ce^{3+} 占据的格位数。在该工作中, $\chi_c = 0.05$, $V = 0.62013 \text{ nm}^3$, $N = 6$, 计算得到 R_c 约为 1.581 nm。据报道,当 $R_c < 0.5 \text{ nm}$ 时,能量转移主要由交换相互作用导致^[27]。显然,在这里交换相互作用机制对能量转移并不起主导作用。因此,我们认为在 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 体系中,能量传递机制可能通过多极-多极相互作用发生。这种相互作用可以用 Dexter 提出的方程来确定^[28]:

$$\frac{I}{x} = K[1 + \beta(x)^{\theta/3}]^{-1}, \quad (3)$$

其中, I 为发射强度, x 表示掺杂 Ce^{3+} 浓度, K 和 β 是相同激发条件下的常数。 $\theta = 3, 6, 8, 10$ 分别表示邻近的 Ce^{3+} - Ce^{3+} 之间的能量传递、偶极-偶极、偶极-四极和四极-四极相互作用^[29]。图 5(c) 显示了 $\lg(I/x)$ 和 $\lg x$ 之间的线性关系,斜率为 1.18366。计算得到的 θ 值为 3.551,接近于 3,由此说明在 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 体系

中, Ce^{3+} 浓度猝灭机制源于邻近的 Ce^{3+} - Ce^{3+} 之间的能量传递。

图 6(a) 显示了 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉的光致激发光谱($\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$),在 200~400 nm 近紫外光范围内有较强的吸收,这与漫反射光谱相对应。其激发光谱存在两个激发峰,归因于 Ce^{3+} 从 4f 基态到不同 5d 轨道的电子跃迁。激发强度随 x 值的增加而逐渐增强,在 $x = 0.05$ 时达到最大值,然后随着 Ce^{3+} 浓度的进一步增加而减小,与其对应的 PL 光谱强度变化趋势相同。此外,随着 Ce^{3+} 浓度增加,发射光谱的中心波长从 433 nm 红移到 450 nm(图 6(b))。通常光谱红移主要归结于:(1) 斯托克斯位移,(2) 光谱重叠,(3) 晶体场劈裂。为了明确产生光谱红移的原因,我们计算了掺杂不同 Ce^{3+} 浓度样品的斯托克斯位移,分别为 4944.45, 5178.31, 5527.88, 5604.85, 5788.98 cm^{-1} ,发现随着掺杂浓度逐渐增加样品的斯托克斯位移逐渐增加,表明斯托克斯位移是引起光谱红移原因之一。此外,我们从图 6(b) 中可以观察到光谱重叠部分(光致激发光谱与光致发光光谱之间)逐渐减小。因此,我们考虑光谱重叠对光谱红移的贡献不大。最后由下式确定了晶体场劈裂(Dq)^[30]:

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

其中 Z 和 e 分别为阴离子和电子的电荷, r 是 d 波函数的半径, R 是键长。当半径较大的 Ba^{2+} 被半径较小的 Ce^{3+} 占据时, Ce^{3+} 与 O^{2-} 之间的距离变得更短。由于晶体场劈裂 Dq 与 $1/R^5$ 成正比, Ce^{3+} 与 O^{2-} 之间的距离变短会导致 Ce^{3+} 周围的晶体场强度增大,从而导致 Ce^{3+} 离子 5d 能级的晶体场劈裂程度增加,发射光谱向长波方向移动,这与发射光谱产生红移的现象相符。因此,光谱红移现象是斯托克斯位移增大和晶体场劈裂增强共同引起的。

根据 PL 光谱可知,BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉呈现出一个宽的不对称发射带,半高宽均约为 120 nm,我们推测该宽带发射可能是由于不同 Ce^{3+} 发光中心的光谱叠加所致。为了进一步验证上述猜测,我们对 $x = 0.05$ 样品的发射光谱进行高斯拟合(图 6(c))。光谱拟合结果显示,这个宽带发射峰可以拟合为 4 个高斯谱,其发射峰的峰位分别位于 561 nm (17825 cm^{-1} , Peak 1)、

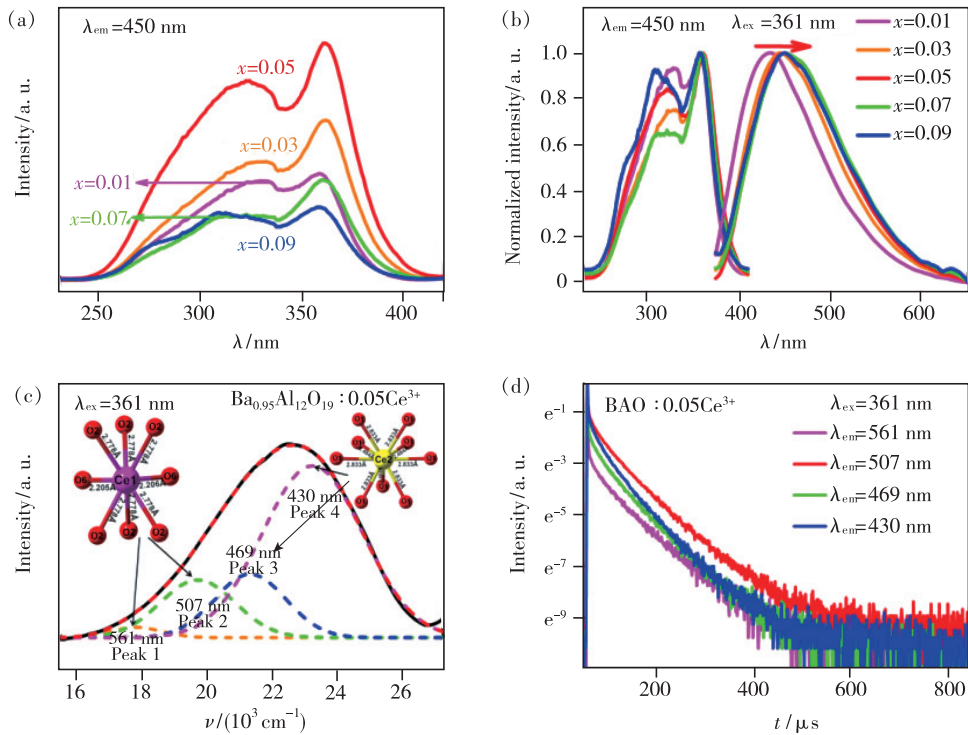


图 6 (a)BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉在 450 nm 监测下的激发光谱; (b) 归一化的光致激发和光致发光光谱; (c) BAO: 0.05Ce^{3+} 荧光粉的 PL 光谱及其高斯拟合; (d) BAO: 0.05Ce^{3+} 荧光粉在 561, 507, 469, 430 nm 监测下的荧光寿命衰减曲线。

Fig. 6 (a) Excitation spectra of BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) phosphors at 450 nm. (b) Normalized photoluminescence and photoluminescence spectra. (c) PL spectra and Gaussian fitting of BAO: 0.05Ce^{3+} phosphor. (d) Fluorescence lifetime decay curve of BAO: 0.05Ce^{3+} phosphor at 561, 507, 469, 430 nm.

507 nm ($19\,724\text{ cm}^{-1}$, Peak 2)、469 nm ($21\,322\text{ cm}^{-1}$, Peak 3) 和 430 nm ($23\,256\text{ cm}^{-1}$, Peak 4)。通过计算得到 Peak 1 与 Peak 2 之间以及 Peak 3 与 Peak 4 之间的能量差, 发现其能量差分别为 $1\,899\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,934\text{ cm}^{-1}$, 该结果与理论上 Ce 的 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级的能量差 ($2\,000\text{ cm}^{-1}$) 基本一致^[31-35], 说明这个宽谱带发射主要归因于两个不同的 Ce^{3+} 中心, 分别标记为 Ce1 和 Ce2。为了证实这一结果, 我们进一步调查依赖于波长的寿命衰减曲线 (图 6(d)), 监测 4 个不同的发射峰 561, 507, 469, 430 nm, 这 4 个不同发射波长的平均寿命分别为 51.230, 50.993, 44.683, 41.303 μs , 发现其荧光寿命衰减行为不同, 该结果与高斯分峰拟合结果一致, 进一步证实了我们制备的样品发出的宽带发射来源于两个不同的 Ce^{3+} 中心。我们根据 Van Uitert 公式分析 4 个发射峰的起源^[36]:

$$E = Q \left[1 - \left(\frac{V}{4} \right)^{\frac{1}{V}} 10^{-\left(\frac{n \times E_a \times r}{80} \right)} \right], \quad (5)$$

其中 E 代表 Ce^{3+} 的发射峰所对应的能量 (cm^{-1}), Q 表示激活剂离子 d 激发态低能带的位置, Q 对于

Ce^{3+} 有固定值, $Q_{\text{Ce}^{3+}} = 50\,000\text{ cm}^{-1}$, V 代表离子的价态 ($V_{\text{Ce}^{3+}} = 3$), n 是 Ce^{3+} 离子周围壳层中阴离子的数量, E_a 表示形成阴离子的原子的活化能 (对于同一基质, 它是一个常数), r 是被 Ce^{3+} 取代的主阳离子半径 ($r_{\text{Ba}1^{2+}} = 0.147\text{ nm}$, $\text{CN} = 9$; $r_{\text{Ba}2^{2+}} = 0.152\text{ nm}$, $\text{CN} = 10$)。由公式 (5) 可知, E 与 n 和 r 成正比, 在这里 $r_{\text{Ba}1^{2+}} < r_{\text{Ba}2^{2+}}$, $n_{\text{Ba}1^{2+}} < n_{\text{Ba}2^{2+}}$, 得出 $E_{\text{Ba}1^{2+}} < E_{\text{Ba}2^{2+}}$, E 的值越大发射波长越短。因此, 我们认为 Peak 1 和 Peak 2 来源于 Ce^{3+} 占据 Ba1 格位, Peak 3 和 Peak 4 来源于 Ce^{3+} 占据 Ba2 格位^[37]。上述结果证明, 由于 Ce^{3+} 分别占据 Ba1 和 Ba2 格位导致了 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉不对称的宽谱带发射。

图 7 展示的是 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉在室温下的 CIE 色度坐标图。我们可以清楚地观察到, 随着 x 的增加, BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的发光颜色从蓝色 ($x = 0.01$) 逐步转变为青色 ($x = 0.09$), 相应的色坐标从 (0.182 0, 0.169 8) 连续移动到 (0.205 6, 0.229 3)。插图显示了在 365

nm 紫外灯照射下 BAO: 0.05Ce³⁺ 荧光粉发出明亮的青光的照片。

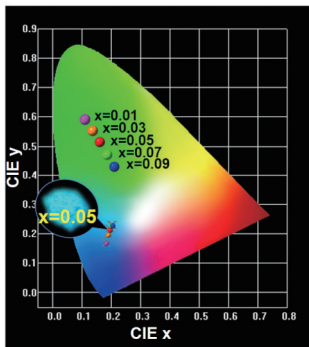


图 7 BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉的 CIE 色度坐标图, 插图是 BAO: 0.05Ce³⁺ 样品在 365 nm 近紫外灯照射下的实物图。

Fig. 7 CIE coordinate of BAO: $x\text{Ce}^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) phosphors, the inset is a real image of the BAO: 0.05Ce³⁺ sample under 365 nm near-ultraviolet lamp.

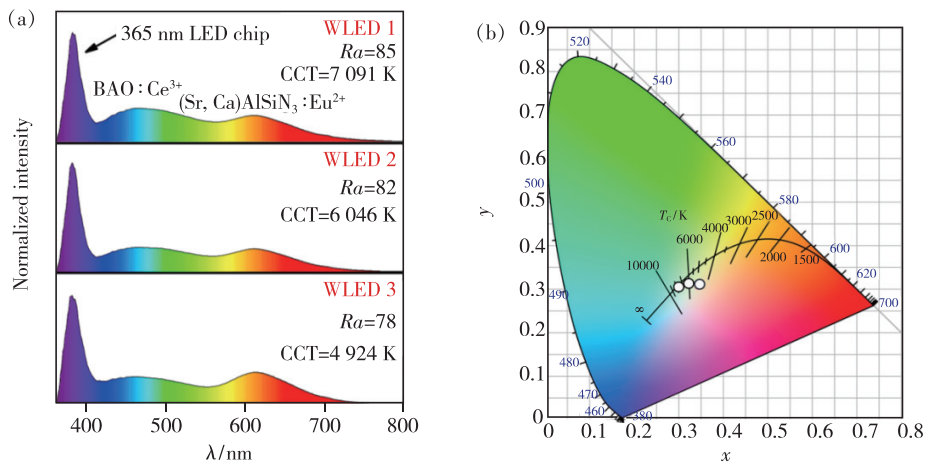


图 8 (a) 不同比例的 BAO: 0.05Ce³⁺ 宽带青色荧光粉和商用 (Sr, Ca)AlSi₃: Eu²⁺ 红色荧光粉共同制备的 WLEDs 器件; (b) 图 (a) 中 3 个 pc-WLEDs 器件相应的 CIE 色度坐标图。

Fig. 8 (a) WLEDs devices prepared with different ratios of BAO: 0.05Ce³⁺ broadband cyan phosphors and commercial (Sr, Ca)AlSi₃: Eu²⁺ red phosphors. (b) Corresponding CIE chromaticity coordinates of the three pc-WLEDs devices in Fig. (a).

4 结 论

本文采用高温固相法成功合成了系列宽带发射且发光颜色可调的 Ba_{1-x}Al₁₂O₁₉: xCe³⁺ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 荧光粉。X 射线衍射、扫描电子显微镜和能量色散 X 射线能谱元素映射图像结果证实我们合成了纯相且元素分布均匀的铝酸盐荧光粉。在 361 nm 近紫外光激发下, 随着掺杂 Ce³⁺ 浓度逐渐增加, Ba_{1-x}Al₁₂O₁₉: xCe³⁺ 样品的发光强度逐渐增大且发光颜色由蓝光逐渐调节到青光。

BAO: 0.05Ce³⁺ 荧光粉实现了覆盖可见光谱蓝、青、绿区域的宽带青光发射, 有望替代传统三基色荧光粉中的蓝色和绿色荧光粉。因此, 通过将制备的 BAO: 0.05Ce³⁺ 宽带青色荧光粉和商用 (Sr, Ca)AlSi₃: Eu²⁺ 红色荧光粉按不同比例混合与近紫外光 LED 芯片 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) 结合, 制备出三种简单的二色白光 LED 器件 (WLED 1 ~ WLED 3)。器件由 60 mA 电流驱动产生相应的发光光谱 (图 8(a))。由于 BAO: 0.05Ce³⁺ 的宽带青色发射和 (Sr, Ca)AlSi₃: Eu²⁺ 的宽带红色发射, 即使没有混合另一种通常用于其他全可见光谱 pc-WLEDs 的绿色发光荧光粉, 也能获得覆盖整个可见区域的连续光谱。如图 8(b) 所示, 其 CIE 色度坐标分别为 (0.307 5, 0.304 6)、(0.322 8, 0.309 2)、(0.342 2, 0.304 1)。随着商用红色荧光粉比例逐渐增加, 器件的发光性能有了明显的变化。这些结果验证了新开发的 BAO: 0.05Ce³⁺ 宽带青色荧光粉在未来近紫外光驱动 pc-WLEDs 中具有一定的应用潜力。

在 $x = 0.05 \text{ mol}$ 时, Ba_{0.95}Al₁₂O₁₉: 0.05Ce³⁺ 样品的发光强度达到最大值, 荧光内量子产率为 30.8%。该样品表现出覆盖可见光谱蓝、青、绿区域 (365 ~ 650 nm) 的主峰位于 450 nm 的青光发射, 其半高宽为 120 nm。不对称的宽发射带源于占据基质晶格中 Ba1 和 Ba2 格位的两个 Ce³⁺ 发光中心。稳态光谱和荧光寿命测试结果证实, 当掺杂 Ce³⁺ 浓度大于 0.05 mol 时 Ba_{1-x}Al₁₂O₁₉: xCe³⁺ 样品发生浓度猝灭, 计算结果表明该浓度猝灭主要归因于邻近的 Ce³⁺-Ce³⁺ 之间的能量传递。此外,

$\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:x\text{Ce}^{3+}$ 样品的光谱发生连续红移,这归因于斯托克斯位移增大以及晶体场劈裂增强。最后,我们在近紫外光 LED 芯片驱动下,将 $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:0.05\text{Ce}^{3+}$ 样品与商用红色荧光粉混合形成二色白光,并通过改变混合比例获得了系列发光颜色和色温可控的白光 LED 器件。研究结果

表明,本文合成的宽带青色荧光粉在高质量的 pc-WLEDs 中具有潜在的应用前景。

本文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.20210178>.

参 考 文 献:

- [1] DAI P P, CAO J, ZHANG X T, *et al.* Bright and high-color-rendering white light-emitting diode using color-tunable oxychloride and oxyfluoride phosphors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(33):18713-18720.
- [2] DAI P P, LEE S P, CHAN T S, *et al.* $\text{Sr}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$: a broadband yellow-emitting phosphor for near ultraviolet-pumped white light-emitting devices [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(6):1170-1177.
- [3] ZHOU J, LIU Q L, XIA Z G. Structural construction and photoluminescence tuning *via* energy transfer in apatite-type solid-state phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(16):4371-4383.
- [4] HUANG X Y. Cyan phosphors for full-visible-spectrum lighting: shining new light on high-CRI white pc-LEDs [J]. *Sci. Bull.*, 2019, 64(22):1649-1651.
- [5] HE J, GUO X X, CHEN Y B, *et al.* VUV/Vis Photoluminescence, site occupancy, and thermal-resistance properties of $\text{K}_4\text{SrSi}_3\text{O}_9:\text{Ce}^{3+}$ [J]. *Chem. -Eur. J.*, 2018, 24(6):1287-1294.
- [6] ZHOU N L, WANG J L, HUANG J, *et al.* Enhanced color rendering index of organic/inorganic hybrid white light-emitting diodes with *trans*-1-(9-anthryl)-2-phenylethene derivatives as organic blue-green emitting materials [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 113:110832.
- [7] ZHONG J Y, ZHUO Y, HARIYANI S, *et al.* Thermally robust and color-tunable blue-green-emitting $\text{BaMgSi}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor for warm-white LEDs [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(18):13427-13434.
- [8] LIU Y F, SILVER J, XIE R J, *et al.* An excellent cyan-emitting orthosilicate phosphor for NUV-pumped white LED application [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(47):12365-12377.
- [9] ZHANG J C, ZHANG J L, ZHOU W L, *et al.* Composition screening in blue-emitting $\text{Li}_4\text{Sr}_{1+x}\text{Ca}_{0.97-x}(\text{SiO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$ phosphors for high quantum efficiency and thermally stable photoluminescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(36):30746-30754.
- [10] SUN L L, DEVAKUMAR B, LIANG J, *et al.* A broadband cyan-emitting $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphor for near-ultraviolet-pumped warm-white light-emitting diodes with an improved color rendering index [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(3):1095-1103.
- [11] SUN D S, ZHANG L L, HAO Z D, *et al.* Two Ce^{3+} centers induced broadband emission in $\text{Y}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ yellow phosphor [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(46):16723-16728.
- [12] ZHANG S, HAO Z D, ZHANG L L, *et al.* Observation of a red Ce^{3+} center in $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ phosphor and its potential application in temperature sensing [J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48(16):5263-5270.
- [13] YOU S H, ZHUO Y, CHEN Q L, *et al.* Dual-site occupancy induced broadband cyan emission in $\text{Ba}_2\text{CaB}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Ce}^{3+}$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(44):15626-15633.
- [14] ZHU Q Q, WANG L, HIROSAKI N, *et al.* Extra-broad band orange-emitting Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Si}_5\text{N}_9\text{O}$ phosphor for solid-state lighting: electronic, crystal structures and luminescence properties [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(13):4829-4839.
- [15] WEI Q, DING J Y, WANG Y H. A novel tunable extra-broad yellow-emitting nitride phosphor with zero-thermal-quenching property [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 386:124004.
- [16] ZHONG R X, ZHANG J H. Red photoluminescence due to energy transfer from Eu^{2+} to Cr^{3+} in $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(2):206-210.
- [17] XIAO L J, XIE Y, HE M R, *et al.* Luminescent properties of $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Tb}, \text{Dy}$ phosphors prepared by sol-gel method [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, 14(6):4570-4573.

- [18] WEI Y, CAO L, LV L M, *et al.* Highly efficient blue emission and superior thermal stability of $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors based on highly symmetric crystal structure [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(7):2389-2399.
- [19] XIE Y, XIAO L J, HE M R, *et al.* Study on luminescence behavior of $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Tb}, \text{Eu}$ [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011, 11(11):9908-9911.
- [20] YADAV R S, PANDEY S K, PANDEY A C. $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ green emitting nanophosphor for PDP application synthesized by solution combustion method and its vacuum ultra-violet photoluminescence characteristics [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(9):1998-2003.
- [21] ZHU Y T, LI C X, DENG D G, *et al.* High-sensitivity based on $\text{Eu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ co-doped $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ phosphors for dual-mode optical thermometry [J]. *J. Lumin.*, 2021, 237:118142.
- [22] SINGH V, SIVARAMAIAH G, RAO J L, *et al.* An electron paramagnetic resonance and optical study of Cr doped $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ powders [J]. *Ceram. Int.*, 2014, 40(7):9629-9636.
- [23] WEI Y, GAO Z Y, YUN X H, *et al.* Abnormal Bi^{3+} -activated NIR emission in highly symmetric $\text{XAl}_{12}\text{O}_{19}$ ($X = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) by selective sites occupation [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(19):8747-8753.
- [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] DAI P P, LI C, ZHANG X T, *et al.* A single Eu^{2+} -activated high-color-rendering oxychloride white-light phosphor for white-light-emitting diodes [J]. *Light:Sci. Appl.*, 2016, 5(2):e16024-1-9.
- [26] LIU S Q, LIANG Y J, ZHU Y L, *et al.* Synthesis and luminescence properties of novel Ce^{3+} doped $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ phosphors [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2016, 84:1-8.
- [27] ZHANG S, HAO Z D, ZHANG L L, *et al.* Efficient blue-emitting phosphor $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ with high thermal stability for near ultraviolet (~ 400 nm) LED-Chip based white LEDs [J]. *Sci. Rep.*, 2018, 8(1):10463-1-8.
- [28] GAO T Y, ZHUANG W D, LIU R H, *et al.* Site occupancy and enhanced luminescence of broadband NIR gallogermanate phosphors by energy transfer [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(1):202-213.
- [29] ZHAO D, ZHANG S R, FAN Y P, *et al.* Thermally stable phosphor $\text{KBa}_2(\text{PO}_3)_5:\text{Eu}^{2+}$ with broad-band cyan emission caused by multisite occupancy of Eu^{2+} [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(13):8789-8799.
- [30] HONG S U, SINGH S P, PYO M, *et al.* Density functional theory calculations for the band gap and formation energy of $\text{Pr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Si}_{12}\text{O}_{3+x}\text{N}_{18-x}$; a highly disordered compound with low symmetry and a large cell size [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(25):16702-16712.
- [31] BAI Q Y, ZHAO S L, XU Z, *et al.* Partial cation substitution of tunable blue-cyan-emitting $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Ce}^{3+}$ for near-UV white LEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(10):6213-6226.
- [32] LI G, WANG Y H, ZENG W, *et al.* Photo-/cathodoluminescence and energy transfer properties of novel Ce^{3+} singly doped and $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ codoped $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7$ phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(15):3304-3312.
- [33] ZHANG Z J, LIANG J, SUN L L, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of near-UV-excitable cyan-emitting $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2020, 227:117544.
- [34] LI X S, GUO C J, WANG H W, *et al.* Green emitting $\text{Ba}_{1.5}\text{Lu}_{1.5}\text{Al}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor with high thermal emission stability for warm WLEDs and FEDs [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(5):5863-5870.
- [35] XIAO Y J, ZHANG D Y, CHANG C K, *et al.* Photoluminescence and afterglow behavior of Ce^{3+} activated $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{SiO}_4$ phosphor [J]. *RSC Adv.*, 2019, 9(47):27386-2730.
- [36] SHENG X X, DAI P P, SUN Z Y, *et al.* Site-selective occupation of Eu^{2+} activators toward full-visible-spectrum emission in well-designed borophosphate phosphors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 395:125141.
- [37] TAKAHASHI H, YONEZAWA S, KAWAI M, *et al.* Preparation and optical properties of CeF_3 -containing oxide fluoride glasses [J]. *J. Fluorine Chem.*, 2008, 129(11):1114-1118.



李婉璐(1996-),女,新疆库尔勒人,硕士研究生,2018年于新疆师范大学获得学士学位,主要从事固体发光的研究。

E-mail: lwl13579961995@sina.com



戴鹏鹏(1982-),男,重庆人,博士,教授,博士研究生导师,2012年于东北师范大学获得博士学位,主要从事无机光功能材料的结构设计及其在照明、显示、传感器中应用的基础研究。

E-mail: daipp614@nenu.edu.cn