

文章编号: 1000-7032(2019)06-0713-06

La_{2-x-y}MgTiO₆:x Dy³⁺, y Eu³⁺ 白色荧光粉的 荧光性能及能量传递

谢会东*, 谭玉荣, 苏彬彬, 李 洁, 赵亚娟

(西安建筑科技大学 理学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用高温固相法合成了 La_{2-x}MgTiO₆:x Dy³⁺ 和 La_{2-x-y}MgTiO₆:x Dy³⁺, y Eu³⁺ 系列荧光粉, 通过 X 射线衍射对其相结构进行了表征, 优化了荧光粉的组成, 研究了 Dy³⁺ 和 Eu³⁺ 浓度对发光强度的影响, 测试了荧光粉的荧光光谱和寿命, 研究了 Dy³⁺ 和 Eu³⁺ 之间的能量传递机理和能量传递效率。结果表明: 所有合成的掺杂荧光粉均为单相物质; La_{2-x}MgTiO₆:x Dy³⁺ 最佳掺杂浓度为 $x=0.05$; 在 350 nm 近紫外光激发下, La_{2-x-y}MgTiO₆:x Dy³⁺, y Eu³⁺ 显示出 Dy³⁺ 的特征黄、蓝光发射和 Eu³⁺ 的特征红光发射; Dy³⁺ 的荧光寿命呈双指数衰减, 随着 Eu³⁺ 浓度的增大, Dy³⁺ 的荧光寿命逐渐减小, 证明了 Dy³⁺ 和 Eu³⁺ 离子之间存在着能量传递; 能量传递效率随着 Eu³⁺ 掺杂浓度的增加而增加, La_{1.83}MgTiO₆:0.05 Dy³⁺, 0.12 Eu³⁺ 荧光粉的能量传递效率为 53.9%; 改变调节 Eu³⁺ 的掺杂浓度可以得到从冷白色到暖白色的荧光粉, La_{1.83}MgTiO₆:0.05 Dy³⁺, 0.12 Eu³⁺ 的色坐标为 (0.337 3, 0.354 4)。

关 键 词: 发光二极管; 白色荧光粉; 双钙钛矿; 钛酸盐

中图分类号: O614.33⁺1; O614.342

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20194006.0713

Luminescent Properties and Energy Transfer of La_{2-x-y}MgTiO₆:x Dy³⁺, y Eu³⁺ White Phosphors

XIE Hui-dong*, TAN Yu-rong, SU Bin-bin, LI Jie, ZHAO Ya-juan

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

* Corresponding Author, E-mail: xiehuidong@tsinghua.org.cn

Abstract: A series of La_{2-x}MgTiO₆:x Dy³⁺ and La_{2-x-y}MgTiO₆:x Dy³⁺, y Eu³⁺ phosphors were synthesized by high temperature solid-state method. The phase of the products was determined by X-ray diffraction meter and the composition of the phosphors was optimized. The influence of the concentration of Dy³⁺ and Eu³⁺ on the luminescence intensity was studied. The fluorescence spectra and fluorescence lifetime of the phosphors were tested. The energy transfer mechanism and energy transfer efficiency between Dy³⁺ and Eu³⁺ were studied. The results showed that all the as-synthesized doped phosphors were of single phase. The optimum doping concentration of Dy³⁺ in La_{2-x}MgTiO₆:x Dy³⁺ was $x=0.05$. The La_{2-x-y}MgTiO₆:x Dy³⁺, y Eu³⁺ phosphors exhibited yellow and blue emissions of Dy³⁺ and characteristic emissions of Eu³⁺ upon 350 nm near ultraviolet light excitation. The fluorescence lifetime decay of Dy³⁺ was double exponential and it decreased with the increase of the concentration of Eu³⁺, which showed the occurrence of an energy transfer between Dy³⁺ and Eu³⁺. The energy transfer efficiency increased with the increase of the concentration of Eu³⁺, which was 53.9% for La_{1.83}MgTiO₆:0.05 Dy³⁺, 0.12 Eu³⁺. By adjusting the concentration of Dy³⁺ and Eu³⁺,

收稿日期: 2018-08-14; 修订日期: 2018-10-22

基金项目: 陕西省自然科学基金(2018JM2022)资助项目

Supported by Shaanxi Natural Science Foundation(2018JM2022)

the phosphor realized the emission from cold-white-light to warm-white-light. The chromaticity coordinates of $\text{La}_{1.83}\text{MgTiO}_6:0.05\text{Dy}^{3+},0.12\text{Eu}^{3+}$ were (0.3373, 0.3544).

Key words: LED; white phosphor; double perovskite; titanate

1 引 言

基于发光二极管(LED)的固态照明器件具有高效、体积小、寿命长、环保等优点,被认为是取代传统白炽灯和荧光灯的第四代照明光源。在过去几年中,稀土离子掺杂硅铝酸盐、钨钼酸盐等荧光粉材料得到了广泛的研究^[1-2]。与传统的基质发光材料相比,钛酸盐结构具有良好的发光性能、热稳定性、耐腐蚀性以及制作成本低等特点,因而在节能灯、白光、显示器领域具有广泛的应用^[3]。

目前,实现白光 LED 的方式有多种,其中在蓝色或紫外 LED 的激发下,在单一基质材料中同时掺杂敏化剂和激活剂,通过不同激活离子间的相互作用(如能量传递)和发光颜色的配合是实现 WLED 的方式之一^[4-6]。 Eu^{3+} 拥有独特的光谱特征和丰富的发射谱线,已经作为红光激活离子引起了广泛的关注^[7-10], Dy^{3+} 的发射光谱在蓝光和黄光波段有两个较强的谱带,是一种重要的黄光或单一基质白光材料的激活离子^[11-13]。通过 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 的适当浓度的组合可产生白光^[14-15]。Du 等^[16]合成了 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 共掺杂的 $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_3$ 荧光粉,得到了色坐标位于(0.333 7,0.289 1)的白光荧光粉。于汀等^[17]用溶胶凝胶法制备了 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 共掺的 $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ 单一相白色荧光粉,研究了 Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 之间的能量传递机理。

基质材料的选择对荧光粉的发光性能也起着至关重要的作用。双钙钛矿型复合氧化物的化学通式可以表示为 $A_2B'B''O_6$,通常 A 位离子是离子半径比较大的离子,如稀土金属离子或碱土金属离子;B 位为离子半径比较小的离子,如过渡金属离子。双钙钛矿型具有稳定的骨架结构,给 A 或 B 位部分掺杂其他金属离子,会产生氧空穴或使过渡金属氧化物的价态发生变化从而形成缺陷。 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ 是一种双钙钛矿结构化合物,该基质合成方法简单,稳定性好。Takeda 等^[18]报道了 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$ 深红色荧光粉,在近紫外和紫外激发下,显示出强烈的深红色光。Yin 等^[19]报道了 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉。到目前为止尚

未有关于 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ 基质中共掺杂 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 的研究报道。本文用高温固相法合成了单掺杂 Dy^{3+} 和共掺杂 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 两个系列荧光粉,研究了它们的荧光性能,探究了共掺杂离子对之间的能量传递机理,通过调整掺杂量来改变荧光粉的色域范围,得到从冷白光到暖白光的白色荧光粉。

2 实 验

2.1 试剂与制备

实验所用的试剂除稀土氧化物为 4N 外,均为分析纯,包括:MgO,天津市福晨化学试剂厂;TiO₂,阿拉丁试剂有限公司;La₂O₃、Eu₂O₃、Dy₂O₃,国药集团化学试剂有限公司。按照化学计量比用电子天平称取一定量的 TiO₂、MgO、La₂O₃、Eu₂O₃、Dy₂O₃ 于玛瑙研钵中,加入少量无水乙醇,充分混合研磨 0.5 h,然后将研磨好的混合物放入刚玉坩埚中,在 800 °C 下于马弗炉中煅烧 5 h。自然冷却后,取出样品再次研磨,然后放入马弗炉,在 1 400 °C 下煅烧 8 h,冷却后取出样品再次研磨得到目标产物。

2.2 表征和测试

测试仪器包括:X 射线衍射仪(Bruker 公司,型号:D8 Advance),测定条件为 Cu 靶 K α , $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$,管电流 50 mA,管电压 40 kV,扫描步长 0.02°;扫描电镜(SEM,美国 FEI 公司,型号:FEI Quanta F250);荧光光谱仪(日立公司,型号:F7000);瞬态/稳态荧光分光光度计(英国 Edinburgh 公司,型号:FLS920)。

3 结果与讨论

3.1 产物的 XRD 谱

图 1 为一些组成样品的 XRD 谱。所有的样品都表现出与单斜晶系 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ (JCPDS No. 70-4252) 相似的衍射谱,说明 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 的掺杂并没有使晶体结构发生改变,谱图中没有其他杂峰,表明所有样品都为 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 掺杂所形成的单相固溶体。与 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ 的标准图谱相比,样品 XRD 谱中的主要衍射峰向高角度轻微地偏移,这是由于 Eu^{3+} (0.125 2 nm) 和 Dy^{3+} (0.122 8 nm) 比

La^{3+} (0.132 0 nm) 的半径^[20]小, 导致掺入后晶胞体积变小的缘故。

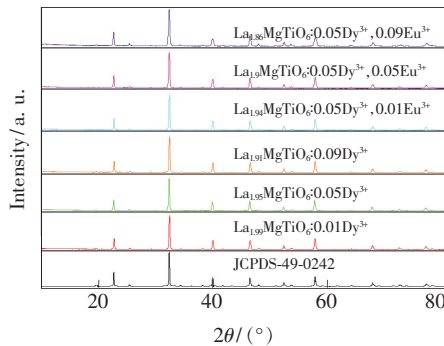
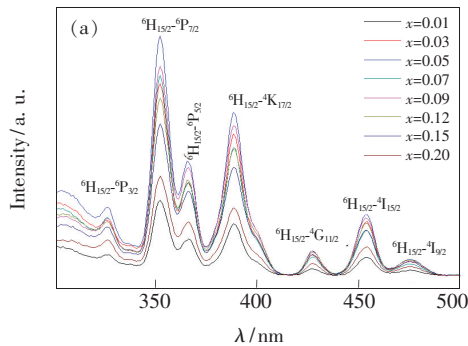


图 1 $\text{La}_{2-x-y}\text{MgTiO}_6: x\text{Dy}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_{2-x-y}\text{MgTiO}_6: x\text{Dy}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ phosphors

3.2 Dy^{3+} 掺杂浓度对荧光性能的影响

图 2 为 $\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6: x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.03,$



0.05, 0.07, 0.09, 0.12, 0.15, 0.2) 系列荧光粉的激发与发射光谱。在 573 nm 的监测波长下, 该激发光谱由 300 ~ 500 nm 之间的几个窄峰组成, 分别位于 325, 351, 366, 387, 426, 456, 475 nm 处, 对应的能级跃迁分别为 $^6\text{H}_{15/2}$ 基态到 $^6\text{P}_{3/2}, ^6\text{P}_{7/2}, ^6\text{P}_{5/2}, ^4\text{K}_{17/2}, ^4\text{G}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{9/2}$ 激发态^[21]。最高的激发峰位于 350 nm 处, 说明该荧光粉可被近紫外芯片有效地激发。发射光谱由位于 481 nm 处的蓝色发射和位于 573 nm 处的黄色发射组成, 对应的能级分别为 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J = 15/2, 13/2$)^[22]。从图 2(b) 右上角插图可以看出, 随着 Dy^{3+} 浓度的增加, 样品的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 发射峰先增强后减弱, 当 $x = 0.05$ 时达到最大值。当 Dy^{3+} 的浓度较低时, 荧光中心浓度较低, 因此荧光粉的发光强度低。当 Dy^{3+} 的浓度超过最适浓度时, Dy^{3+} 之间发生非辐射能量转移, 导致荧光粉荧光强度下降。

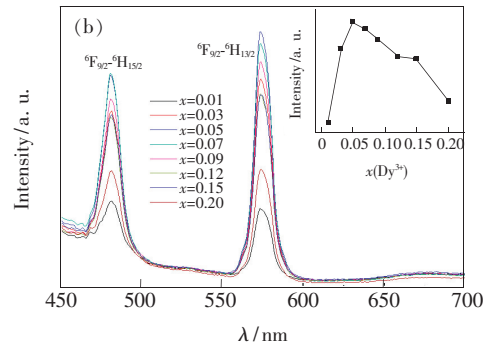
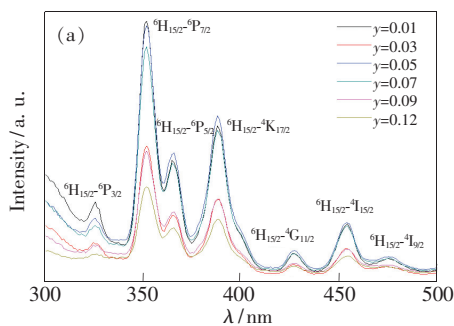


图 2 $\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6: x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12, 0.15, 0.2$) 系列荧光粉的激发(a)与发射(b)光谱($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 573 \text{ nm}$)

Fig. 2 Excitation(a) and emission(b) spectra of $\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6: x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12, 0.15, 0.2$) phosphors ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 573 \text{ nm}$)

3.3 Eu^{3+} 浓度对 $\text{La}_{1.95}\text{MgTiO}_6: 0.05\text{Dy}^{3+}$ 荧光性能的影响

图 3 为 $\text{La}_{1.95-y}\text{MgTiO}_6: 0.05\text{Dy}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ ($y =$



0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12) 系列荧光粉的激发(a)与发射(b)光谱。在 573 nm 的监测波长下, 该激发光谱与单掺 Dy^{3+} 相似, 激发峰的位置没

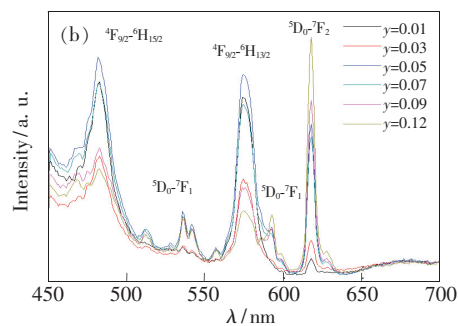


图 3 $\text{La}_{1.95-y}\text{MgTiO}_6: 0.05\text{Dy}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ ($y = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) 系列荧光粉的激发(a)与发射(b)光谱($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 573 \text{ nm}$)

Fig. 3 Excitation(a) and emission(b) spectra of $\text{La}_{1.95-y}\text{MgTiO}_6: 0.05\text{Dy}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ ($y = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) phosphors($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 573 \text{ nm}$)

有发生改变,只是对应的峰强度发生了改变,最高的激发峰还位于 350 nm 处,也可被近紫外芯片有效地激发。发射光谱位于 481,535,573,589,615 nm,分别对应的是 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 15/2, 13/2$) 跃迁和 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$) 跃迁^[13,23]。从图 3(b) 可以看出,随着 Eu^{3+} 浓度的增加, Dy^{3+} 的发射峰强度先增大后减小,而 Eu^{3+} 的发射峰的强度逐渐增大,说明 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 之间发生了能量传递。

3.4 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 之间的能量传递机理

为了进一步分析 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 之间的能量传递机理,检测了 $\text{La}_{1.95-y}\text{MgTiO}_6:0.05\text{Dy}^{3+},y\text{Eu}^{3+}$ ($y = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) 系列荧光粉 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 能级跃迁的衰减曲线,如图 4 所示。

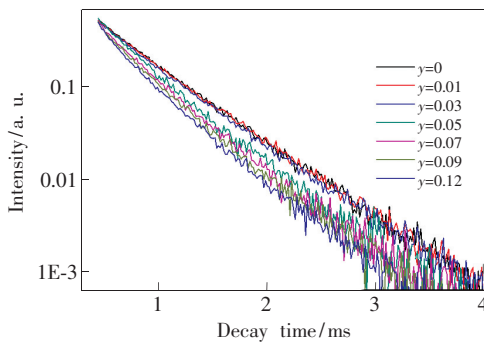


图 4 $\text{La}_{1.95-y}\text{MgTiO}_6:0.05\text{Dy}^{3+},y\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉中 Dy^{3+} 的衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 573 \text{ nm}$)

Fig. 4 Luminescence decay curves of Dy^{3+} in $\text{La}_{1.95-y}\text{MgTiO}_6:0.05\text{Dy}^{3+},y\text{Eu}^{3+}$ phosphors ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 573 \text{ nm}$)

该衰减曲线使用双指数衰减方程拟合^[24]:

$$I_t = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

其中, I_t 为激发光源截止时间 t 时的荧光强度, I_0 为初始的荧光强度; A_1 和 A_2 是和初始强度有关的常数; τ_1 和 τ_2 分别为快速衰减时间和慢速衰减时间。平均衰减时间由公式(2)求得^[25]:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{(A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2)}{(A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)}, \quad (2)$$

计算结果表明,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, Dy^{3+} 的平均荧光寿命逐渐降低(从 0.402 ms 降为 0.237 ms),证明 Dy^{3+} 与 Eu^{3+} 之间发生了能量传递。能量传递效率用公式(3)拟合^[1]:

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_{s0}}, \quad (3)$$

其中, η_T 为能量传递效率, τ_s 和 τ_{s0} 表示存在和不存在激活剂 Eu^{3+} 时,敏化剂 Dy^{3+} 的荧光寿命。计算结果表明, η_T 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加而增加(从 0 增加为 53.9%)。根据公式(2)计算的 Dy^{3+} 的荧光寿命和根据公式(3)计算的能量传递效率如图 5 所示。

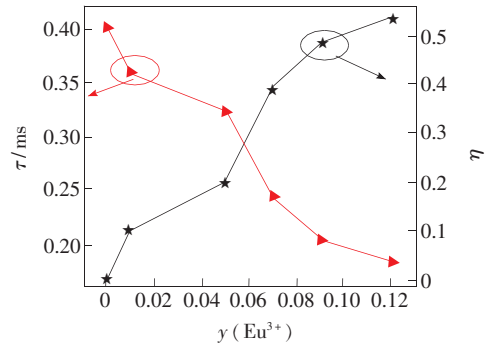


图 5 $\text{La}_{1.95-y}\text{MgTiO}_6:0.05\text{Dy}^{3+},y\text{Eu}^{3+}$ 中 Dy^{3+} 的荧光寿命和能量传递效率随 Eu^{3+} 浓度的变化

Fig. 5 Dependence of the lifetimes and energy transfer efficiency of Dy^{3+} in $\text{La}_{1.95-y}\text{MgTiO}_6:0.05\text{Dy}^{3+},y\text{Eu}^{3+}$ phosphors on doping concentration of Eu^{3+}

图 6 给出了 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉中 Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 的能级跃迁图。在近紫外波长的激发下, Dy^{3+} 的电子吸收激发能从基态 (${}^6\text{H}_{15/2}$) 跃迁到了激发态 (${}^4\text{F}_{9/2}$), 一部分电子通过弛豫过程返回到 Dy^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{13/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{13/2}$ 基态, 放出能量, 对应的发射波长为 481 nm 和 573 nm。由于 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级值和 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0$ 能级值相近, Dy^{3+} 的另一部分电子产生的能量由于两个能级之间的共振, 转移给了 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0$ 能级。 Eu^{3+} 得到能量后电子从基态被激发到 ${}^5\text{D}_0$ 激发态, 然后电子通过

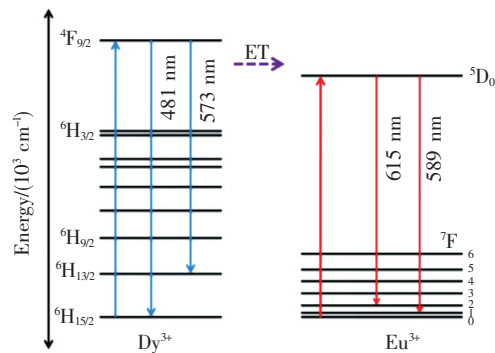


图 6 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉中 Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 的能级图

Fig. 6 Schematic diagram of energy levels of Dy^{3+} and Eu^{3+} in $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ phosphors

辐射跃迁从 $^5\text{D}_0$ 激发态返回到 $^7\text{F}_1$ 和 $^7\text{F}_2$ 基态。对应的发射波长分别为 589 nm 和 615 nm。

3.5 色度分析

图 7 为 $\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6: x\text{Dy}^{3+}$ ($x=0.01, 0.03,$

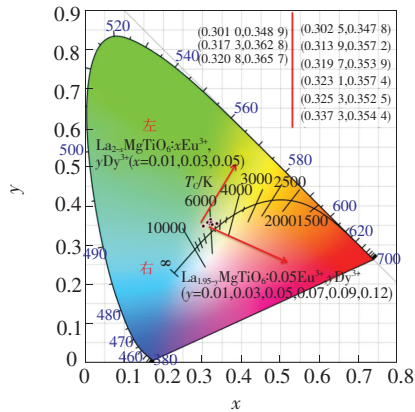


图 7 $\text{La}_{1.95-x}\text{MgTiO}_6: x\text{Dy}^{3+}$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) 和 $\text{La}_{1.95-y}\text{MgTiO}_6: 0.05\text{Dy}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ ($y=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) 荧光粉的 CIE 色坐标

Fig. 7 CIE chromaticity coordinates of $\text{La}_{1.95-x}\text{MgTiO}_6: x\text{Dy}^{3+}$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) and $\text{La}_{1.95-y}\text{MgTiO}_6: 0.05\text{Dy}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ ($y=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) phosphors

0.05) 系列和 $\text{La}_{1.95-y}\text{MgTiO}_6: 0.05\text{Dy}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ ($y=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) 系列荧光粉的色坐标图。由图中可以看出,通过向 $\text{La}_{1.95}\text{MgTiO}_6: 0.05\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉中掺杂 Eu^{3+} , 红色成分增加, 色温从冷白光变为暖白光, 色坐标值由 (0.320 8, 0.365 7) 变为 (0.337 3, 0.354 4), 更接近国家电视标准委员会 (NTSC) 标准的白色坐标值 (0.33, 0.33), 有望用作白光荧光粉。

4 结 论

本文使用高温固相法合成了单相的 $\text{La}_{2-x}\text{MgTiO}_6: x\text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{La}_{2-x-y}\text{MgTiO}_6: x\text{Dy}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ 系列荧光粉。该荧光粉最大激发峰位于 350 nm 处, 能被近紫外芯片有效地激发。 $\text{La}_{2-x-y}\text{MgTiO}_6: x\text{Dy}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉中 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 之间存在能量传递。能量传递效率随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加而增加, $\text{La}_{1.83}\text{MgTiO}_6: 0.05\text{Dy}^{3+}, 0.12\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的能量传递效率计算结果为 53.9%。 $\text{La}_{1.83}\text{MgTiO}_6: 0.05\text{Dy}^{3+}, 0.12\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色坐标计算结果为 (0.337 3, 0.354 4), 更接近 NTSC 标准的白色坐标值 (0.33, 0.33), 有望用作白光荧光粉。

参 考 文 献:

- [1] LI G F, WEI Y G, LONG W X, *et al.*. Photoluminescence properties, energy transfer and thermal stability of the novel red-emitting $\text{CaGd}_2(\text{WO}_4)_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ phosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017, 95:86-94.
- [2] MIN X, HUANG Z H, FANG M H, *et al.*. Energy transfer from Sm^{3+} to Eu^{3+} in red-emitting phosphor $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}: \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ for solar cells and near-ultraviolet white light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem.*, 2014, 53(12):6060-6065.
- [3] 陆洲, 张乐, 韩朋德, 等. 白光 LED 用钛酸盐红色荧光粉的研究进展 [J]. *电子元件与材料*, 2013, 32(3):1-7. LU Z, ZHANG L, HAN P D, *et al.*. Research progress of red titanate phosphors for white LEDs [J]. *Electr. Comp. Mater.*, 2013, 32(3):1-7. (in Chinese)
- [4] 胡莲莲, 艾尔肯·斯地克, 万英, 等. Dy^{3+} 、 Tm^{3+} 共掺杂 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的发光特性 [J]. *发光学报*, 2018, 39(7):948-954. HU L L, AIERKEN S, WAN Y, *et al.*. Luminescent properties of $\text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ co-doped $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(7):948-954. (in Chinese)
- [5] SHAO J Y, LIU C P, ZHOU X, *et al.*. Luminescence properties of $\text{YVO}_4: \text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) for white LED by hydrothermal method [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2018, 84:58-63.
- [6] DEVAKUMAR B, GUO H, ZENG Y J, *et al.*. A single-phased warm-white-emitting $\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2: \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ phosphor with tuneable photoluminescence for near-UV-excited white LEDs [J]. *Dyes Pigments*, 2018, 157:72-79.
- [7] SREEJA E, GOPI S, VIDYADHARAN V, *et al.*. Luminescence properties and charge transfer mechanism of host sensitized $\text{Ba}_2\text{CaWO}_6: \text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *Powder Technol.*, 2017, 323:445-453.
- [8] BANDI V B, NIEN Y T, LU T H, *et al.*. Effect of calcination temperature and concentration on luminescence properties of novel $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}: \text{Eu}$ phosphors [J]. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2009, 92(12):2953-2956.
- [9] LI L, CHANG W X, CHEN W Y, *et al.*. Double perovskite $\text{LiLaMgWO}_6: \text{Eu}^{3+}$ novel red-emitting phosphors for solid state

- lighting; synthesis, structure and photoluminescent properties [J]. *Ceram. Int.*, 2017, 43(2):2720-2729.
- [10] HUANG C H, CHEN C T, GUO S Q, *et al.*. Luminescence and theoretical calculations of novel red-emitting $\text{NaYPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for LED applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 712:225-232.
- [11] JAMALAIHAH B C, BABU Y R. Near UV excited $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors for white LED applications [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2018, 211:181-191.
- [12] 李佳钰, 庞然, 于湛, 等. 近紫外光激发黄色荧光粉 $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的制备及发光特性 [J]. *发光学报*, 2018, 39(4):515-522.
- LI J Y, PANG R, YU Z, *et al.*. Preparation and luminescence properties of yellow phosphors $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ excited by near UV light [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(4):515-522. (in Chinese)
- [13] HAN L, SUN Y M, SUN J Y. Synthesis and luminescence properties of white-light-emitting phosphor $\text{Sr}_3\text{GdNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Dy}^{3+}$ [J]. *J. Rare Earths*, 2016, 34(1):12-16.
- [14] MEZA-ROCHA A N, CAMARILLO I, LOZADA-MORALES R, *et al.*. Reddish-orange and neutral/warm white light emitting phosphors: Eu^{3+} , Dy^{3+} and $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ in potassium-zinc phosphate glasses [J]. *J. Lumin.*, 2017, 183:341-347.
- [15] CALDIÑO U, LIRA A, MEZA-ROCHA A N, *et al.*. Development of sodium-zinc phosphate glasses doped with Dy^{3+} , Eu^{3+} and $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ for yellow laser medium, reddish-orange and white phosphor applications [J]. *J. Lumin.*, 2018, 194:231-239.
- [16] DU J N, XU D H, GAO X D, *et al.*. Color-tunable luminescence and energy transfer properties of $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ codoped $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_3$ eulytite-type orthophosphate phosphors for NUV-LEDs [J]. *Optik*, 2017, 147:290-299.
- [17] 于汀, 高明燕, 宋岩, 等. Dy^{3+} , Eu^{3+} 共掺的 $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ 单一相荧光粉的合成、发光及能量传递 [J]. *无机化学学报*, 2018, 34(5):857-863.
- YU T, GAO M Y, SONG Y, *et al.*. Synthesis, luminescence and energy transfer of Dy^{3+} and Eu^{3+} co-doped $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ single-phase phosphors [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2018, 34(5):857-863. (in Chinese)
- [18] TAKEDA Y, KATO H, KOBAYASHI M, *et al.*. Photoluminescence properties of Mn^{4+} -activated perovskite-type titanates, $\text{La}_2\text{MTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($M = \text{Mg}$ and Zn) [J]. *Chem. Lett.*, 2015, 44(11):1541-1543.
- [19] YIN X, YAO J Y, WANG Y M, *et al.*. Novel red phosphor of double perovskite compound $\text{La}_2\text{MgTiO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(7):1701-1704.
- [20] LIDE D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [M]. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2003-2004.
- [21] SEO Y W, PARK S H, CHANG S H, *et al.*. Tunable single-phased white-emitting $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphors for near-ultraviolet white light-emitting diodes [J]. *Ceram. Int.*, 2017, 43(11):8497-8501.
- [22] ZHOU J H, YU X, WANG T, *et al.*. A single-phased white-emitting $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Dy}^{3+}$ phosphor with different charge compensation ions [J]. *J. Rare Earths*, 2017, 35(3):241-246.
- [23] JING L D, LIU X H, LI Y T, *et al.*. Green-to-red tunable luminescence of Eu^{3+} -doped $\text{K}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$ phosphors [J]. *J. Mater. Sci.*, 2016, 51(2):903-910.
- [24] TAO Z X, TSUBOI T, HUANG Y L, *et al.*. Photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped glaserite-type orthovanadates $\text{CsK}_2\text{Gd}[\text{VO}_4]_2$ [J]. *Inorg. Chem.*, 2014, 53(8):4161-4168.
- [25] GUO Q F, WANG Q D, JIANG L W, *et al.*. A novel apatite, $\text{Lu}_2(\text{SiO}_4)_3\text{N}:(\text{Ce}, \text{Tb})$, phosphor material; synthesis, structure and applications for NUV-LEDs [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(23):15545-15554.



谢会东(1973 -),男,河南洛阳人,博士,教授,2007年于清华大学获得博士学位,主要从事无机功能材料合成的研究。

E-mail: xiehuidong@tsinghua.org.cn