

文章编号: 1000-7032(2022)06-0879-12

低热猝灭新型 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ 橙红色荧光粉

杨伟斌^{1,2}, 熊飞兵^{1,2*}, 杨 寅¹, 周 琼¹, 谢岚驰¹, 凌 爽¹, 罗 新¹

(1. 厦门理工学院 光电与通信工程学院, 福建 厦门 361024;

2. 厦门理工学院 福建省光电技术与器件重点实验室, 福建 厦门 361024)

摘要: 采用高温固相法制备一系列新型 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0\sim 0.20$) 及 $\text{Sr}_{2.88}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:0.06\text{Sm}^{3+}, 0.06M$ ($M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) 荧光粉, 通过物相形貌、荧光光谱、热稳定性及 CIE 色度坐标等分析手段对样品性能进行了详细研究。根据不同掺杂浓度 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ 的荧光发射谱, 发现 Sm^{3+} 最佳掺杂浓度为 $x=0.06$, 其荧光浓度猝灭归因于 Sm^{3+} 之间的电偶极-电偶极相互作用。研究发现, 通过共掺杂 M ($M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) 做电荷补偿离子可以提升 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ 的发光性能。此外, 随着 Sm^{3+} 掺杂浓度提高, 其荧光寿命不断减小。最后探讨了 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ 的 CIE 色度坐标和热稳定性, 其 CIE 色度坐标位于橙红光区域, 且在 423 K 的发光强度大概为其室温的 95%。研究表明, $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ 作为新型橙红荧光粉有望应用于白光发光二极管 (WLED)。

关键词: $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}; \text{Sm}^{3+}$; 电荷补偿剂; 光致发光; 白光发光二极管 (WLED)

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220055

Novel Orange-red-emitting $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ Phosphors with Low Thermal Quenching

YANG Wei-bin^{1,2}, XIONG Fei-bing^{1,2*}, YANG Yin¹, ZHOU Qiong¹,XIE Lan-chi¹, LING Shuang¹, LUO Xin¹

(1. School of Optoelectronics and Communication Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;

2. Fujian Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Devices, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

* Corresponding Author, E-mail: fbxiang@xmut.edu.cn

Abstract: A series of $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0\sim 0.20$) and $\text{Sr}_{2.88}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:0.06\text{Sm}^{3+}, 0.06M$ ($M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) phosphors were prepared *via* the high temperature solid-state reaction. The phase structure, crystal morphology, fluorescent spectra, temperature-dependent spectra, and CIE chromaticity coordinates of the samples were investigated. The optimal doping concentration in $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ was $x=0.06$, and the concentration quenching could be ascribed to the dipole-dipole interaction between Sm^{3+} ions. The luminescent emission intensities of $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ were greatly enhanced by co-doped M ($M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) ions as charge compensator. The fluorescent decay lifetime became shorter when increasing Sm^{3+} concentration. The CIE chromaticity coordinates and thermal stability properties of $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ were discussed. The CIE chromaticity coordinates of $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ were located within the orange-red spectral region and the luminescent emission intensities could remain 95% of that at room temperature. All these results indicated that $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ could be a potential candidate as a novel orange-red emitting component applied in white light emitting diode (WLED).

收稿日期: 2022-03-03; 修订日期: 2022-03-20

基金项目: 福建省自然科学基金(2020J01297)资助项目

Supported by Fujian Provincial Natural Science Foundation(2020J01297)

Key words: $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$; Sm^{3+} ; charge compensator; photoluminescence; white light emitting diode(WLED)

1 引 言

白光发光二极管(WLED)作为第四代固态照明光源,相较于传统的白炽灯、荧光灯具有节能环保、寿命长等优势^[1-3]。目前,WLED主要有两类获取途径,其一是通过近紫外/紫外芯片激发RGB荧光粉实现白光,但其强烈依赖于受激RGB荧光粉的性能;其二是利用蓝光芯片激发YAG:Ce³⁺黄色荧光粉产生复合白光,但红光成分的缺失使其存在低显指、高色温等问题,因此需要找到更好的解决途径。目前商用的红色荧光粉多为窄带发射,能够有效改善高色温、低显色指数等问题^[4-7],但这些窄带发射的红色荧光粉如 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 等^[8-10],存在合成条件苛刻、光效低以及稳定性差等一些难以规避的问题^[11-12]。因此,寻找能够解决上述问题且稳定高效、易于合成的新型红色荧光粉具有重要研究意义。

掺杂稀土离子/过渡金属离子的镓/锗酸盐化合物由于其良好的物理和化学性质,在发光材料中具有潜在的应用前景。 $\text{Y}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ 通过Ga部分取代Al降低晶格声子能量、降低带隙从而实现光学测温的应用。 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 通过氟化和Ge部分取代可以调控发光性能从而实现了植物照明的应用^[13-15]。1984年,Kaminskii^[16]获得了 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ 晶体结构并成功合成 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Nd}^{3+}$ 激光晶体,对其介电和压电性能等进行了研究。2007年,Wu^[17]发现 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Nd}^{3+}$ 晶体结构的无序性会引起光谱展宽从而使得其作为激光晶体具有更高的泵浦效率和更短的激光脉冲。此外,通过对其热导率的研究表明 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Nd}^{3+}$ 相较其他激光晶体具有类似于玻璃的热导性, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ 在热稳定性方面有着较好的表现。 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ 稳定性优异,具有良好的电学性能及非线性光学特性^[18]。但稀土离子掺杂 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ 作为WLED用荧光粉的研究很少,因此结合上述特性将 $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ 作为稀土掺杂荧光粉的基质材料,有望在发光性能、热稳定性方面有较为优异的表现。

Sm^{3+} 具有丰富能级,吸收波段涵盖近紫外/紫外/蓝光波段且特征发射带为4f-4f跃迁,因此能够获得高色纯度的窄带发射^[19],红色窄带发射的特性能够解决蓝光芯片激发黄色荧光粉WLED显指

低、色温高的问题。现已有报道表明,一些 Sm^{3+} 掺杂的 $\text{Ca}_2\text{GdNbO}_6$ 和 NaCaTiTaO_6 荧光粉在发光性能、稳定性方面具有优异表现^[20-22]。

由于碱金属离子 $M(M=\text{Li}^+,\text{Na}^+,\text{K}^+)$ 的离子半径小,当稀土离子掺杂荧光粉发生异价取代时常出现晶格扭曲和晶体缺陷,因而引入 M 离子用于改善这类缺陷从而提高发光强度,另外 M 离子也常做助熔剂使用^[23]。许多相关报道通过共掺杂 M 有效地提高了荧光发射强度,如 $\text{Ca}_3\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_4:\text{Sm}^{3+}$ ^[24]、 $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Re}^{3+}$ ($\text{Re}=\text{Pr},\text{Sm}$)^[25]。本文通过高温固相法制备一系列 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0\sim 0.20$)及 $\text{Sr}_{2.88}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:0.06\text{Sm}^{3+},0.06M$ ($M=\text{Li}^+,\text{Na}^+,\text{K}^+$)荧光粉,并通过多种表征手段研究了材料物相结构、表面形貌、荧光光谱及寿命、热稳定性及CIE色度坐标等,探究其在WLED上应用的可行性。

2 实 验

2.1 样品制备

我们通过高温固相法制备了一系列 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0\sim 0.20$)以及 $\text{Sr}_{2.88}\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:0.06\text{Sm}^{3+},0.06M$ ($M=\text{Li}^+,\text{Na}^+,\text{K}^+$)荧光粉。首先,根据化学剂量比称取高纯度的 SrCO_3 (AR)、 Ga_2O_3 (AR)、 GeO_2 (99.99%)、 Li_2CO_3 (AR)、 Na_2CO_3 (AR)、 K_2CO_3 (AR)以及 Sm_2O_3 (99.99%)反应物,均使用探索平台的Adamas试剂;其次,加入适量乙醇混合反应原料,并在玛瑙研钵内研磨15~20 min使其被充分研磨;最后,将其置于马弗炉内进行500 °C预煅烧2 h去除水分杂质,取出研磨后再置于马弗炉内1300 °C煅烧6 h,待其缓慢冷却至室温后取出,充分研磨获得所研究样品。

2.2 性能表征

物相分析采用X射线粉末衍射(XRD)光谱衍射仪(X'pert pro X-ray diffractometer, Panalytical),以Cu-K α 辐射($\lambda=0.15418$ nm),在40 kV电压和40 mA电流条件下测得;表面形貌及能谱图(EDS)通过FEI Apreo Hivac扫描电子显微镜(SEM)表征;漫反射光谱由Lambda 650S(PerkinElmer, Co.)分光光度计测得;光致发光光谱和荧光衰减寿命通过FL980分光光度计(Edinburg Instrument, Co.)分别以450 W氙灯和25 W微秒氩

灯为激发源获得;变温光谱及 CIE 色度坐标分别通过 EX-1000(Everfine, Co.) 荧光粉热猝灭分析仪和 HAAS-2000 颜色分析仪记录,量子产率在 Hamamatsu C9920-02 量子产率测试系统上测得。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构、物相与形貌

Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ (SGGO) 属于六方晶系结构,空间群为 P321。其晶胞参数为 $a=b=0.82700\text{ nm}$, $c=0.50400\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 晶胞体积 0.29852 nm^3 。其中, Ga1 和 Ge1 与 4 个 O²⁻ 结合形成四配位 (CN=4) 的四面体构型; Ge2 单独占据 1 个格位与 4 个 O²⁻ 结合形成四配位 (CN=4) 的四面体构型; Ga3 和 Ge3 与 6 个 O²⁻ 结合形成六配位 (CN=6) 的八面体构型; 而 Sr 与 8 个 O²⁻ 结合形成八配位 (CN=8) 的十二面体构型的非反演中心, 如图 1 所示。

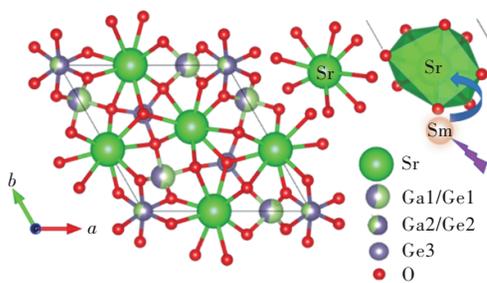


图 1 SGGO 晶体结构示意图

Fig. 1 Crystal structure diagram of SGGO

图 2(a) 为 SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ 的 XRD 图谱, 由图中可见所有的样品未引入杂相, 根据半径百分比差公式^[26]:

$$D_r = \frac{R_m - R_d}{R_m} \times 100\%, \quad (1)$$

其中 R_m 为被取代离子半径, R_d 为掺杂离子半径。由于 Ga³⁺ 离子半径为 0.047 nm (CN=4)、 0.062 nm (CN=6), Ge⁴⁺ 离子半径为 0.039 nm (CN=4)、 0.053 nm (CN=6), 而 Sr²⁺ 离子半径 0.126 nm (CN=8) 与 Sm³⁺ 离子半径 0.108 nm (CN=8) 最为接近, 离子半径差值为 14.3%, 相同配位环境下 Sm³⁺ 会优先取代 Sr²⁺。因此, SGGO 中 Sm³⁺ 掺杂取代 Sr²⁺ 格位成为发光中心。此外, 由于 Sm³⁺ 离子半径 (0.108 nm) 比 Sr²⁺ 离子半径 (0.126 nm) 小, 通过 $30^\circ \sim 31^\circ$ 间的 SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0 \sim 0.20$) XRD 主衍射峰变化情况可以看到, 随着 Sm³⁺ 掺杂浓度的增加, SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ 晶格常数紧缩, 衍射峰会向高角度偏移。图 2(b) 为 SGGO: 0.06Sm^{3+} , $0.06M$ ($M=\text{Li}^+$,

Na^+ , K^+) 的 XRD 图谱。可以看到, SGGO: 0.06Sm^{3+} , $0.06M$ 均未检测到其他杂相。图 2(c) 计算了不同 Sm³⁺ 掺杂浓度晶格常数的变化情况。可以看到, 随着 Sm³⁺ 掺杂浓度的增大, SGGO: Sm³⁺ 的晶胞参数 a 、 b 、 c 以及晶胞体积 V 都有一定的减小, 这与此前 $30^\circ \sim 31^\circ$ 间主衍射峰向高角度偏移的实验现象一致。

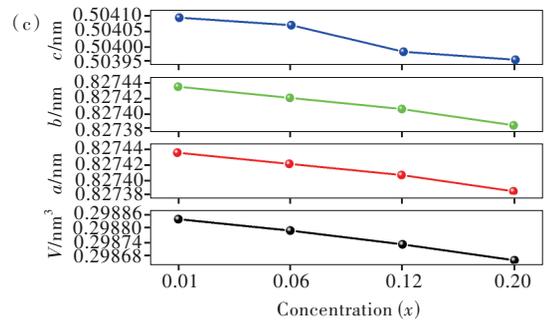
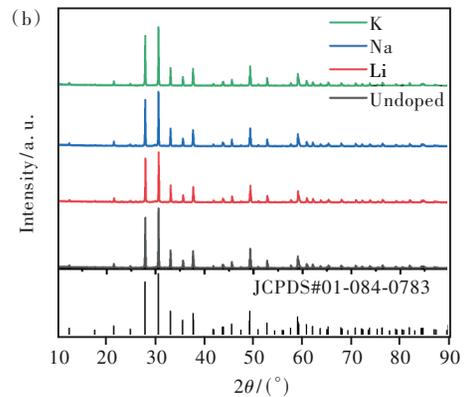
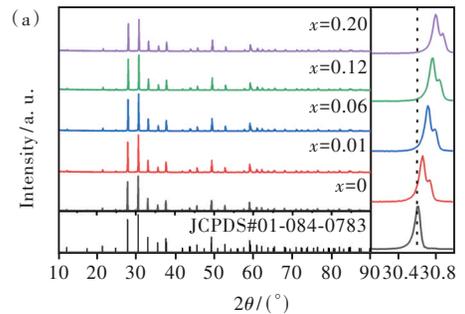


图 2 (a) SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ 的 XRD 图谱; (b) SGGO: 0.06Sm^{3+} , $0.06M$ ($M=\text{Li}^+$, Na^+ , K^+) 的 XRD 图谱; (c) SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.01, 0.06, 0.12, 0.20$) 的晶格常数变化。

Fig. 2 (a) XRD pattern of SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$. (b) XRD pattern of SGGO: 0.06Sm^{3+} , $0.06M$ ($M=\text{Li}^+$, Na^+ , K^+). (c) The lattice constant variations for SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.01, 0.06, 0.12, 0.20$).

图 3(a) 为 SGGO: 0.06Sm^{3+} 荧光粉在 1 k 放大倍数的 SEM 图, 可以观察到合成样品颗粒形状不规则和不均匀, 粒径直径大小基本都在 $10\ \mu\text{m}$ 以下, 且有一定的团聚现象。其原因可以归结为高温煅烧过程受表面能的影响, 大粒径晶粒界面向

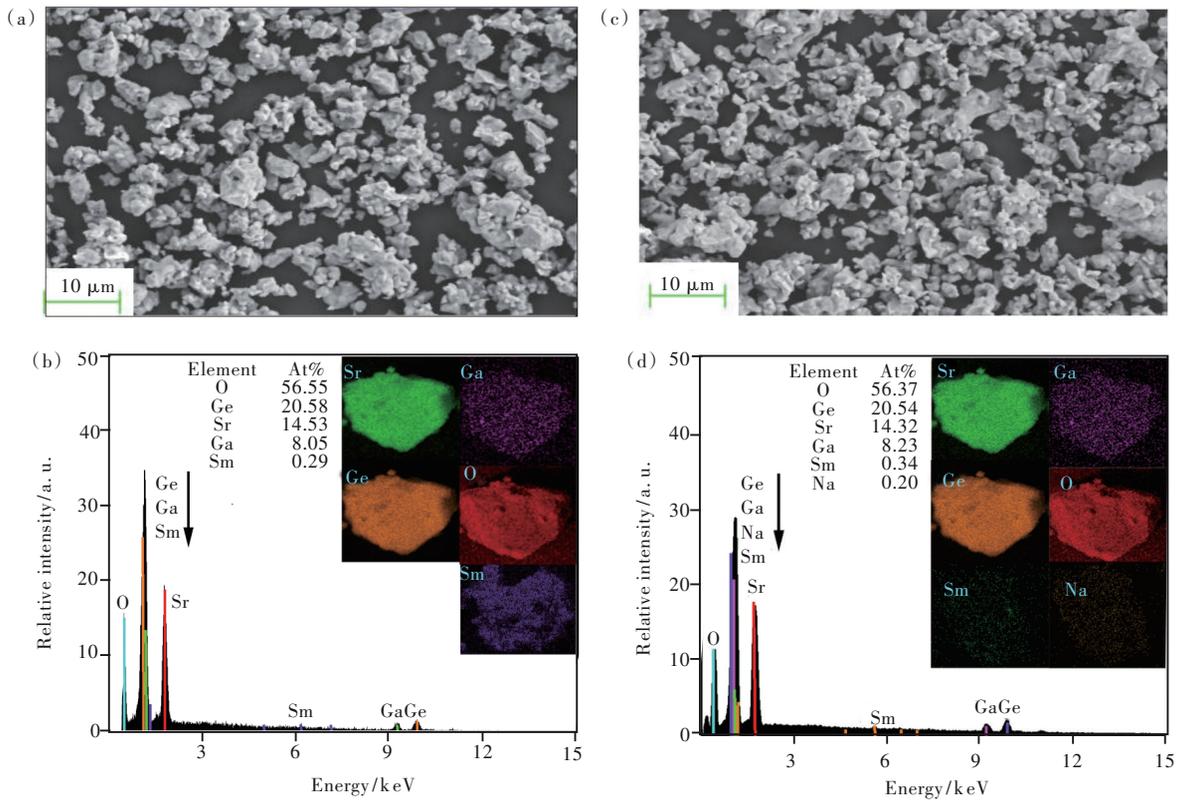


图 3 (a)1 k 放大倍数下的 SGGO:0.06Sm³⁺ SEM 图谱;(b)SGGO:0.06Sm³⁺的 EDS 能谱图、元素分布和原子百分比;(c)1 k 放大倍数下的 SGGO:0.06Sm³⁺, 0.06Na⁺ SEM 图谱;(d)SGGO:0.06Sm³⁺, 0.06Na⁺的 EDS 能谱图、元素分布和原子百分比。

Fig. 3 (a)SEM pattern of SGGO:0.06Sm³⁺ at 1 k magnification. (b)EDS, element distribution and atomic percentage of SGGO:0.06Sm³⁺. (c)SEM pattern of SGGO:0.06Sm³⁺, 0.06Na⁺ at 1 k magnification. (d)EDS, element distribution and atomic percentage of SGGO:0.06Sm³⁺, 0.06Na⁺.

小晶粒中心扩张,导致晶粒进一步变大。图 3(b)为 SGGO:0.06Sm³⁺的 EDS、元素分布和原子百分比。可以看到目标产物无杂质,且 Sr、Ga、Ge、O 的原子百分比接近于 3:2:4:14,与目标产物相同。图 3(c)为 1 k 放大倍数共掺 Na⁺的 SEM 图,形貌未发生较大变化。图 3(d)给出了相应的能谱分析,表明有 Na⁺存在于 SGGO 基质。

3.2 荧光光谱分析

图 4 为 SGGO 以及 SGGO:0.06Sm³⁺ 样品在 200 ~ 800 nm 范围的紫外-可见漫反射光谱,两者在可见光波段具有较高的漫反射率。此外,SGGO:0.06Sm³⁺ 在 360, 372, 402, 478 nm 处存在对应于 ⁶H_{5/2}→⁶P_{5/2}, ⁴L_{17/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴I_{11/2} 跃迁的吸收峰。为探究稀土掺杂对带隙 E_g 的影响,通过公式(2)对 SGGO 带隙 E_g 进行评估:

$$(\alpha h\nu)^n = c\nu(h\nu - E_g), \quad (2)$$

其中,α 表示吸收系数,ν 为入射光频率,h 表示普朗克常数,c 为常数。n 值可取 2 和 1/2,分别表示

直接和间接跃迁。吸收系数可由 Kubelka-Munk^[27] 公式计算:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (3)$$

R 表示漫反射率,s 是散射系数,而 k 与 s 成比例。SGGO 为直接跃迁的宽带隙材料^[13],因此 n 值为 2。通过拟合 [F(R)hν]² 与 hν 关系曲线可计算 SGGO 的带隙为 2.678 eV。

图 5(a)为 SGGO:0.06Sm³⁺ 在 402 nm 激发下的荧光发射谱和在 597 nm 监测的荧光激发谱。其激发波长主要位于 316, 360, 372, 402, 478 nm 处,分别对应⁶H_{5/2}→⁴K_{11/2}, ⁶H_{5/2}→⁶P_{5/2}, ⁶H_{5/2}→⁴L_{17/2}, ⁶H_{5/2}→⁴F_{7/2} 及 ⁶H_{5/2}→⁴I_{11/2} 跃迁。SGGO:0.06Sm³⁺ 在波长 402 nm 激发下,可以监测到 Sm³⁺ 对应于⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}, ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}, ⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2} 以及 ⁴G_{5/2}→⁶H_{11/2} 跃迁的发射带,其中,对应⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2} 跃迁的 597 nm 处荧光发射最强。因此,SGGO:0.06Sm³⁺ 可以在近紫外光激发下获得较强橙红光发射。图 5(b)为 SGGO:

0.06Sm³⁺在不同激发波长激发下的发射谱,其中,在 402 nm 近紫外激发下获得了最强的荧光发射

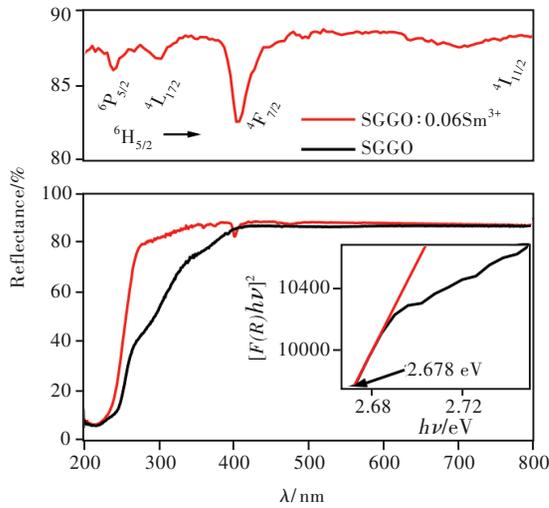


图 4 SGGO 及 SGGO:0.06Sm³⁺漫反射光谱(上图为放大的 SGGO:0.06Sm³⁺漫反射光谱,插图为 $[F(R)h\nu]^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线)

Fig. 4 Diffuse reflectance spectra of SGGO and SGGO:0.06Sm³⁺ (The above part displays the enlarged reflectance spectra of SGGO:0.06Sm³⁺ and the inset represents the relationship curve of $[F(R)h\nu]^2$ and $h\nu$)

强度,发射主峰在 597 nm。图 5(c)为 Sm³⁺能级图,分别对应于 Sm³⁺在不同波长激发光下所产生的发射跃迁,其能级跃迁主要由亚稳态能级 ⁴G_{5/2} 向 ⁶H_{J/2} (J=5, 7, 9, 11) 能级跃迁构成,Sm³⁺在 402 nm 波长的激发下,电子从基态 ⁶H_{5/2} 跃迁到激发态 ⁴F_{7/2}。通过非辐射(NR)跃迁,⁴F_{7/2}上的激发电子弛豫到 ⁴G_{5/2} 能级。随后,⁴G_{5/2} 能级上的激发态电子可通过多个辐射跃迁途径返回基态。图 5(d)为共掺碱金属离子 Li⁺、Na⁺、K⁺ 的 SGGO:0.06Sm³⁺ 荧光粉在 402 nm 激发下的荧光发射谱。可以看到,光谱形状基本不发生改变,适量的电荷补偿离子 Li⁺、Na⁺、K⁺ 能相对提升 Sm³⁺ 荧光发射强度。由于 Sm³⁺ 在取代 Sr²⁺ 格位时会形成带负电的空位缺陷,这类缺陷会造成发光中心局域晶体场的扭曲及晶体缺陷的形成。一方面,一定量的 M 能有效填补这些空位,由于 Li⁺ (0.076 nm) < Na⁺ (0.102 nm) < K⁺ (0.138 nm), 因此 Li⁺、Na⁺ 更有可能进入基质从而减少晶格缺陷;另一方面,适量的 M 掺杂可弥补颗粒表面的悬键缺陷,使得 Sm³⁺ 更多地吸收激发光能量从而提升其发光强度^[28-29]。因此,SGGO:0.06Sm³⁺, 0.06M (M=Li⁺, Na⁺, K⁺) 的发光强度是 Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > 未共掺。

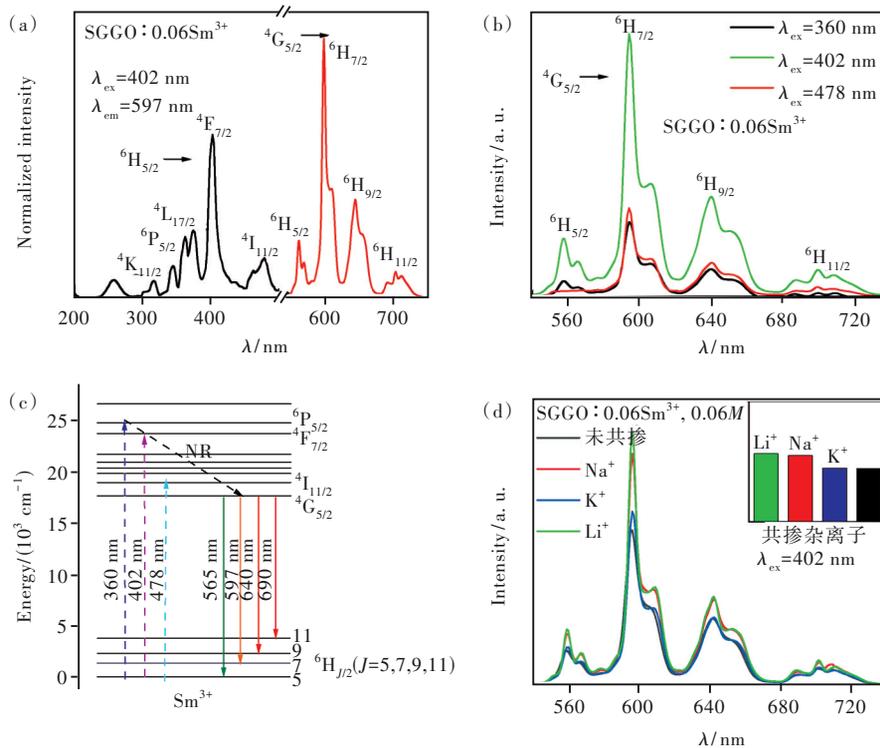


图 5 (a)SGGO:0.06Sm³⁺激发发射谱;(b)不同激发波长下的 SGGO:0.06Sm³⁺发射光谱;(c)Sm³⁺离子能级图;(d) SGGO:0.06Sm³⁺, 0.06M (M=Li⁺, Na⁺, K⁺) 发射谱

Fig. 5 (a) PL excitation and emission spectra of SGGO:0.06Sm³⁺. (b) PL emission spectra of SGGO:0.06Sm³⁺ excited at 360, 402, 478 nm. (c) Energy level diagram of Sm³⁺ ion. (d) PL emission spectra of SGGO:0.06Sm³⁺, 0.06M (M=Li⁺, Na⁺, K⁺).

图 6 (a) 为一系列浓度 SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.01\sim 0.20$) 在 402 nm 激发下的发射光谱。可见随着 Sm^{3+} 掺杂浓度增加, 其荧光发射强度不断增强, 在 $x=0.06$ 达到峰值, 之后强度不断衰减, 其可归因于过高的掺杂浓度导致 Sm^{3+} 与 Sm^{3+} 间无辐射跃迁几率增加, 从而导致了荧光浓度猝灭。为进一步了解 Sm^{3+} 的荧光浓度猝灭机理, 通过 Blasse 理论来计算 Sm^{3+} 的临界距离 R_c ^[30]:

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

其中, V 表示单位晶胞体积, x_c 表示发生浓度猝灭的临界浓度, N 表示单位晶胞中 Sm^{3+} 占据的阳离子位点数。由 XRD 粉末衍射数据可估算其临界距离 $R_c \approx 2.118$ nm。一般情况下, 当 $R_c < 0.5$ nm 时, 浓度猝灭机理为离子间的交换作用; 否则为电多极相互作用。Van Uitert 理论可以描述离子间的相互作用^[31]:

$$\lg\left(\frac{I}{x}\right) = C - \left(\frac{Q}{3}\right) \lg x, \quad (5)$$

其中, C 为常数, I 为发生浓度猝灭时对应掺杂浓度样品的发光强度, x 表示不同掺杂浓度。当 $Q=$

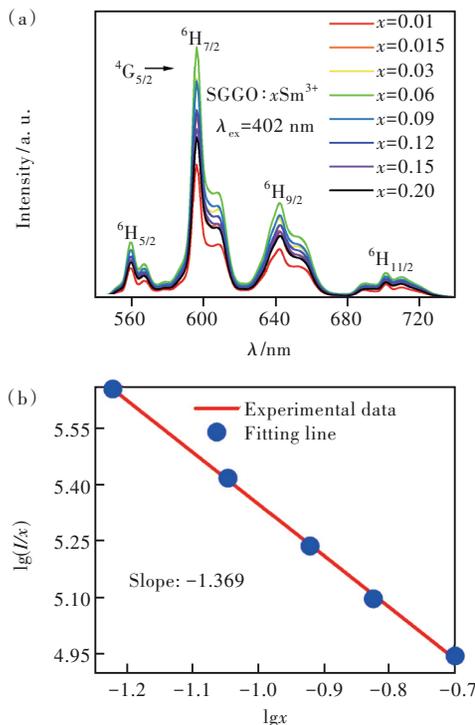


图 6 (a) SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.01\sim 0.20$) 发射光谱; (b) SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.06\sim 0.20$) 的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 关系曲线。

Fig. 6 (a) PL emission spectra of SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.01\sim 0.20$). (b) The relationship of $\lg(I/x)$ vs $\lg x$ for SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.06\sim 0.20$).

3, 6, 8, 10 时, 其相互作用对应为离子交换耦合、电偶极-电偶极(d-d)、电偶极-电四极(d-q)以及电四极-电四极(q-q)相互作用^[32]。图 6(b) 为一系列 SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.06\sim 0.20$) 样品的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 关系曲线, 拟合可得其斜率约为 -1.369, 所计算的 Q 值约为 4.107, 接近于 6, 因此 SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.06\sim 0.20$) 样品的浓度猝灭机理可认为是电偶极-电偶极相互作用。

3.3 荧光寿命

为进一步研究 SGGO: Sm^{3+} 的浓度猝灭效应, 测量了 SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.01\sim 0.20$) 的荧光寿命。可由双指数拟合实验数据, 其公式如下^[33]:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (6)$$

其中, A_1, A_2 为常数, $I(t)$ 和 I_0 对应时间为 t 和初始时的荧光发射强度, τ 为荧光寿命。计算了不同 Sm^{3+} 掺杂浓度样品的荧光寿命, 结果列在图 7(a) 中, 其寿命都小于 2 ms, 且掺杂浓度越大, 荧光寿命越短。这主要是由于高掺杂浓度 Sm^{3+} 间的间距

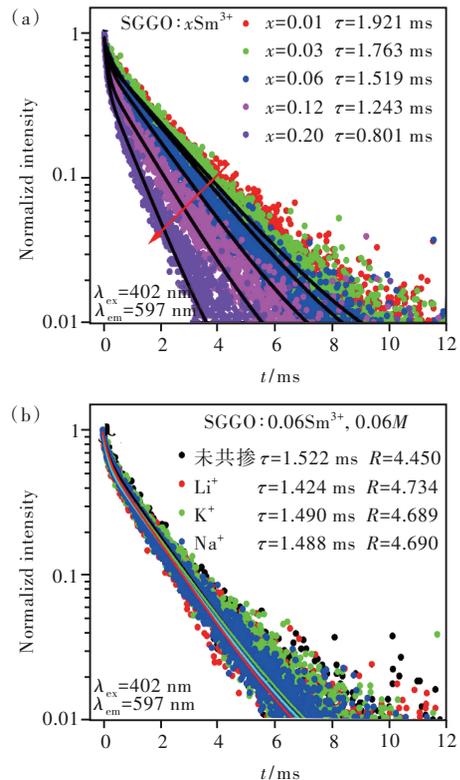


图 7 (a) SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.01\sim 0.20$) 荧光衰减曲线; (b) SGGO: $0.06\text{Sm}^{3+}, 0.06M$ ($M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) 荧光衰减曲线。

Fig. 7 (a) Fluorescence decay curves of SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.01\sim 0.20$). (b) Fluorescence decay curves of SGGO: $0.06\text{Sm}^{3+}, 0.06M$ ($M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$).

减小, 相互作用增强, 同时 Sm³⁺ 的自吸收率增加, 从而导致非辐射跃迁几率增加^[34-35]。

图 7(b) 为 SGGO: 0.06Sm³⁺, 0.06M 在 402 nm 的激发光测试条件下的荧光寿命衰减曲线, 可以发现其寿命与不同的 M 离子有关。其原因可以归结为: 根据 Judd-Ofelt 理论, 荧光寿命大小与 Sm³⁺ 所处晶格结构对称性有关。⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2} 对应为电偶极子(ED)跃迁, ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2} 对应为磁偶极子(MD)跃迁, 两者比值 R 可用于揭示晶体场环境对称性的高低。R 值越小, 表明其所处晶体场对称性越低, 其禁戒跃迁发生概率越低, 从而将增大荧光寿命, 反之亦然^[36]。当掺杂一定的 Li⁺、Na⁺、K⁺ 之后, 其 R 值有一定程度增大, 表明其所处配位环境对称性较高, 使得禁戒跃迁概率较高, 荧光寿命变小。

3.4 色坐标及热稳定性

不同 Sm³⁺ 掺杂浓度的 SGGO 色坐标记录于 CIE1931 色度坐标, 如图 8 所示。其色坐标均位于橙红光区域, 且随着掺杂浓度的增加, 色度坐标有一定的移动。色纯度是荧光粉在 WLED 应用的重要参数之一, 其可由以下公式计算:

$$P = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\%, \quad (7)$$

其中, (x_i, y_i)、(x_d, y_d) 以及 (x, y) 分别对应 NTSC 定义的光源坐标 (0.310 1, 0.316 2)、样品主波长的 CIE 色度坐标以及不同 Sm³⁺ 掺杂浓度 SGGO 样品的 CIE 色度坐标。不同掺杂浓度 SGGO: Sm³⁺ 的相

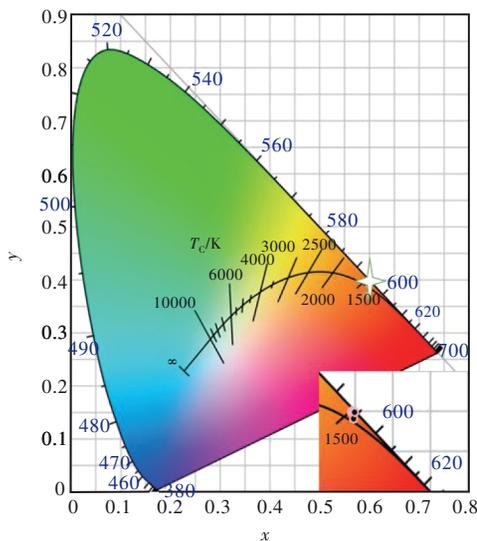


图 8 SGGO: xSm³⁺ (x=0.01~0.20) 色度坐标

Fig. 8 CIE chromaticity coordinates of SGGO: xSm³⁺ (x=0.01~0.20)

关色温可由 McCamy 经验公式计算得到^[37]:

$$T = -437n^3 + 3601n^2 - 6861n + 5514.32, \quad (8)$$

其中 $n = (x - 0.3320)/(y - 0.1858)$ 。表 1 记录了 SGGO: xSm³⁺ (x=0.01~0.20) 的色坐标、色纯度及 CCT, 可以看到不同 Sm³⁺ 掺杂浓度并未引起色坐标较大的偏移, 均具有较高的色纯度及较低 CCT。

表 1 SGGO: xSm³⁺ (x=0.01~0.20) 的 CIE 色度坐标、色纯度及相关色温

Tab. 1 The CIE chromaticity coordinates, color purity and CCT of SGGO: xSm³⁺ (x=0.01~0.20)

浓度(x)	CIE(X, Y)	色纯度/%	CCT/K
0.01	(0.596, 0.400)	99.5	1 643
0.015	(0.596, 0.399)	99.4	1 642
0.03	(0.599, 0.400)	99.8	1 641
0.06	(0.596, 0.400)	99.9	1 642
0.09	(0.598, 0.399)	99.7	1 641
0.12	(0.599, 0.399)	99.4	1 640
0.15	(0.599, 0.390)	99.4	1 641
0.20	(0.600, 0.399)	99.3	1 640

内量子效率是荧光粉应用于 WLED 的重要参数。图 9 分别是参比样品 BaSO₄、SGGO: xSm³⁺ 的激发光谱和 SGGO: xSm³⁺ (x=0.01, 0.03, 0.06, 0.09) 的发射谱, 其内量子效率(IQE)可由以下公式计算^[34]:

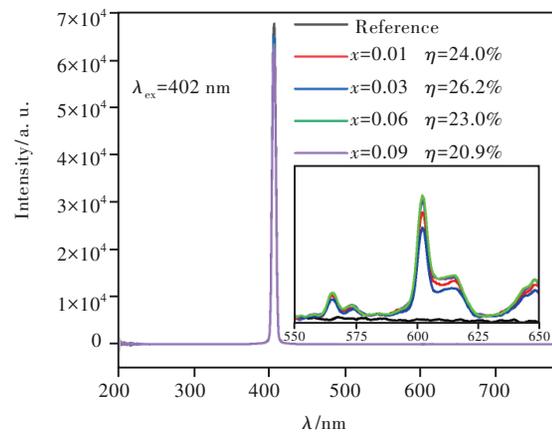


图 9 SGGO: xSm³⁺ (x=0.01, 0.03, 0.06, 0.09) 发射光谱、SGGO: xSm³⁺ 和参比样品 BaSO₄ 激发光谱 (插图为 SGGO: xSm³⁺ 在 550~650 nm 间放大的发射光谱)。

Fig. 9 Emission spectra of SGGO: xSm³⁺ (x=0.01, 0.03, 0.06, 0.09) and excitation spectra of BaSO₄ reference and SGGO: xSm³⁺ (Inset shows an enlarged emission spectra of SGGO: xSm³⁺ from 550 nm to 650 nm)

$$\eta = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_S}, \quad (9)$$

其中, η 表示 IQE, L_s 、 E_s 和 E_R 分别对应 SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ 发射光谱的荧光强度、SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ 和 BaSO_4 激发光谱的荧光强度。在 402 nm 激发光下, SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.01, 0.03, 0.06, 0.09$) 的内量子效率在 24.0% ~ 30% 之间。其内量子效率低可以归因于高温固相法合成样品表面形貌不规则。

为评估 SGGO: Sm^{3+} 在白光 LED 上的应用, 其热猝灭特性的探究不可或缺, 因为热猝灭特性对于荧光粉实际光取出效率影响较大。图 10(a) 为 SGGO: 0.06Sm^{3+} 在 293~453 K 间的荧光发射光谱。相较于室温的发光强度, 其在 423 K 时仍能保持室温的 95% 以上, 因此可以认为 SGGO: Sm^{3+} 具有较好的热猝灭特性。其原因分析如下: 以前的研究工作表明, 高价取代会引起晶体正电荷过剩而存在带负电空位的晶格缺陷, 这类缺陷具有存储及转移电子(类似电子俘获中心)的特性。在光致发光过程中, 受激电子被缺陷俘获并转移到 Sm^{3+}

发光中心周围, 且在阈值温度前俘获的电子不返回基态能级, 使得无辐射跃迁概率降低, 从而使得 SGGO: Sm^{3+} 样品热猝灭效应较低^[38]。

可根据修正的 Arrhenius 方程来评估材料热猝灭性能^[39]:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) = \ln A - \frac{\Delta E}{k_B T}, \quad (10)$$

其中, I_0 和 I 分别表示室温和一定温度下的发光强度, A 和 k_B 表示常数。图 10(b) 为 SGGO: 0.06Sm^{3+} 在 293~453 K 间荧光强度变化 $\ln(I_0/I - 1)$ 与 $1/(k_B T)$ 关系曲线, 通过拟合可得斜率值约 -0.287, 因而 SGGO: Sm^{3+} 激活能 E_a 为 0.287 eV。为进一步研究其热猝灭特性, 可以通过图 10(c) SGGO: Sm^{3+} 位形坐标图加以分析。在相对较低的温度时, 受激电子从激发态 ${}^6\text{H}_{7/2}$ 回到基态 ${}^4\text{G}_{5/2}$ 能级并发出 597 nm 橙红光。当温度升高时晶格振动能量增加, 部分受激电子吸收热能跃迁到 ${}^4\text{G}_{5/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{7/2}$ 结合点位置, 受激电子以无辐射跃迁的形式弛豫到基态 ${}^4\text{G}_{5/2}$, 从而形成热猝灭现象。从图中可以发现, 激活能 E_a 越大, 意味着其猝灭效应较弱。表 2

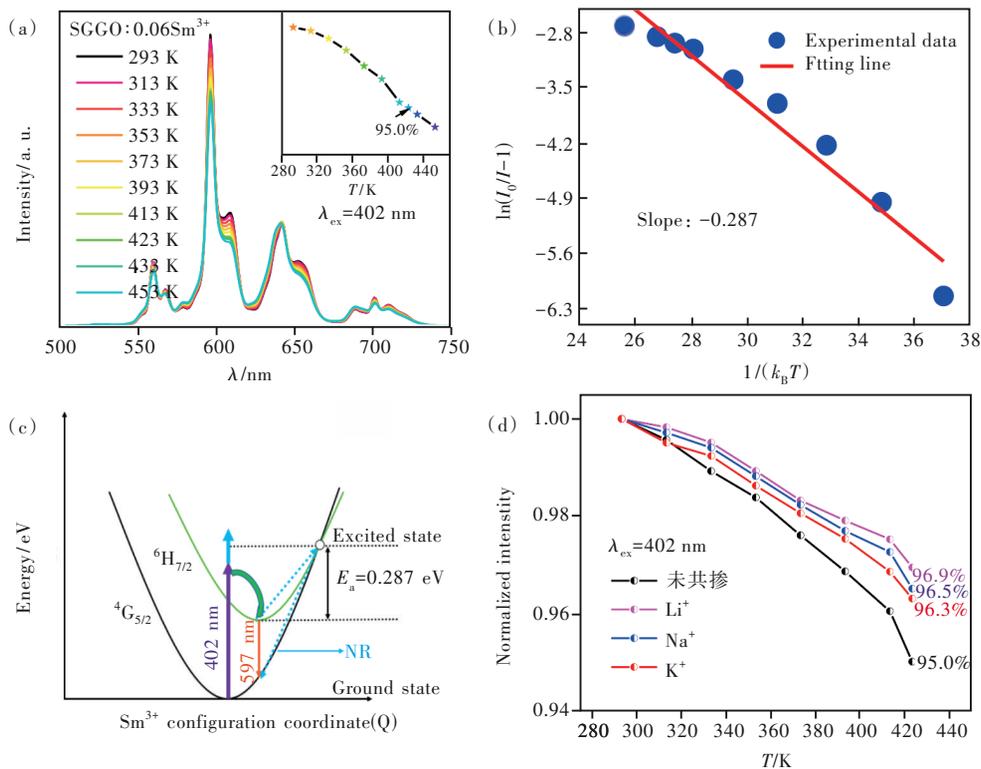


图 10 (a) SGGO: 0.06Sm^{3+} 变温光谱; (b) SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.06\sim 0.20$) 的 $\ln(I_0/I - 1)$ 与 $1/(k_B T)$ 关系曲线; (c) SGGO: Sm^{3+} 位形坐标; (d) SGGO: 0.06Sm^{3+} 以及 SGGO: $0.06\text{Sm}^{3+}, 0.06M$ ($M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) 在 293~423 K 之间的荧光强度变化。

Fig. 10 (a) Temperature-dependent spectra of SGGO: 0.06Sm^{3+} . (b) The relationship of $\ln(I_0/I - 1)$ versus $1/(k_B T)$ plot for SGGO: $x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.06\sim 0.20$). (c) The configuration coordinate of SGGO: Sm^{3+} ion. (d) Fluorescent intensity variation of SGGO: 0.06Sm^{3+} and SGGO: $0.06\text{Sm}^{3+}, 0.06M$ ($M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) at 293 - 423 K.

列举了一系列Sm³⁺掺杂荧光粉的激活能 E_a ,可以发现SGGO:Sm³⁺具有较好的热稳定性。图10(d)为SGGO:0.06Sm³⁺以及SGGO:0.06Sm³⁺,0.06M(M=Li⁺,Na⁺,K⁺)在293~423 K间的荧光强度变化,相较于SGGO:0.06Sm³⁺,共掺杂M一定程度上提高了样品的热稳定性。一方面,由于异价取代在晶体中形成了带负电的空位缺陷,而相对较小的M有可能进入基质减少缺陷;另一方面,适量的M掺杂弥补了样品表面的悬键缺陷,使Sm³⁺吸收更多激发光提高了样品的发光强度。而M对热稳定性的提升不同可以归因于更小离子半径的Li⁺(0.076 nm)、Na⁺(0.102 nm)更容易进入基质晶格。

表2 Sm³⁺掺杂荧光粉的 E_a 值

Tab. 2 E_a values of different Sm³⁺-doped sample

荧光粉	激活能 E_a /eV	参考文献
Sr ₃ Ga ₂ Ge ₄ O ₁₄	0.287	本工作
Ba ₃ Lu(PO ₄) ₃	0.142	[40]
LaSr ₃ (PO ₄) ₃	0.163	[41]
Ca ₉ Al(PO ₄) ₇	0.179	[42]
NaBaLa ₂ (PO ₄) ₃	0.179	[43]
NaCa ₃ Bi(PO ₄) ₃	0.790	[34]
Ca ₃ Y ₂ Ge ₃ O ₁₂	0.250	[44]
Ca ₂ LaNbO ₆	0.214	[45]
Ca ₂ GdNbO ₆	0.948	[20]
Lu ₂ MoO ₆	0.350	[46]
NaLaMgWO ₆	0.326	[47]

3.5 与商用Y₂O₃:Eu³⁺对比

我们将SGGO:Sm³⁺与商用Y₂O₃:Eu³⁺[48]红色荧光粉的相关性能参数进行了比较,图11(a)为SGGO:Sm³⁺与Y₂O₃:Eu³⁺分别在402 nm和393 nm激发下的荧光光谱,两者发光峰主波长分别位于597 nm和607 nm处。图11(b)给出了两者的CIE色坐标、色纯度对比,结果表明,两者都具有较高的色纯度,但商用Y₂O₃:Eu³⁺色坐标更接近红色区域。综合上述分析,SGGO:Sm³⁺作为新型红色发光材料有望应用于WLED。

4 结论

本文通过高温固相法成功制备了一系列SGGO: x Sm³⁺及SGGO:0.06Sm³⁺,0.06M(M=Li⁺,Na⁺,K⁺)荧光粉。样品可以在402 nm激发光下发射峰

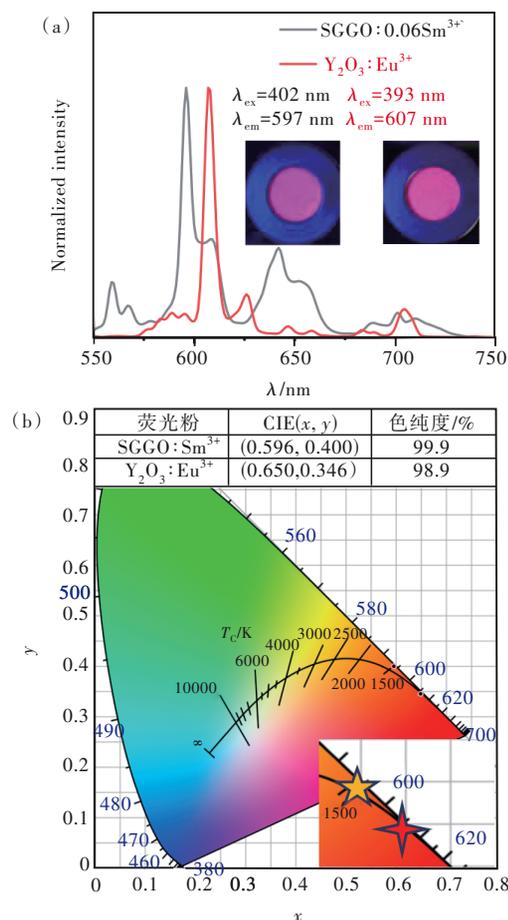


图11 (a)SGGO:Sm³⁺与Y₂O₃:Eu³⁺的荧光光谱;(b)SGGO:Sm³⁺与Y₂O₃:Eu³⁺的CIE色坐标、色纯度。

Fig. 11 (a) FL emission spectra of SGGO: Sm³⁺ and Y₂O₃: Eu³⁺. (b) CIE chromaticity coordinates and color purity of SGGO: Sm³⁺ and Y₂O₃: Eu³⁺.

值在597 nm(对应⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}跃迁)的橙红色荧光。通过与碱金属Li⁺、Na⁺、K⁺共掺能提高其荧光发射强度。研究表明SGGO:Sm³⁺最佳掺杂浓度为 $x=0.06$,荧光浓度猝灭机理归因于电偶极-电偶极相互作用。其荧光寿命都在2 ms以下,且随着掺杂浓度增加荧光寿命变短。其CIE色度坐标都在橙红色区域,随浓度变化无明显偏移。SGGO:Sm³⁺在423 K时荧光发射强度仍有室温的95%。综上所述,SGGO:Sm³⁺有望应用在WLED上。

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.20220055>.

参考文献:

[1] XIA Z G, LIU Q L. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs [J]. *Prog. Mater.*

- Sci.*, 2016,84:59-117.
- [2] YE S, XIAO F, PAN Y X, *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties [J]. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2010,71(1):1-34.
- [3] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005,308(5726):1274-1278.
- [4] 胡盼, 丁慧, 刘永福, 等. YAG:Ce³⁺在激光照明应用中的研究进展 [J]. *发光学报*, 2020,41(12):1504-1528.
HU P, DING H, LIU Y F, *et al.* Recent progress of YAG:Ce³⁺ for white laser diode lighting application [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(12):1504-1528. (in Chinese)
- [5] ZHU H M, LIN C C, LUO W Q, *et al.* Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2014,5(1):4312-1-10.
- [6] GUPTA S K, SUDARSHAN K, KADAM R M. Tunable white light emitting Sr₂V₂O₇:Bi³⁺ phosphors: role of bismuthion [J]. *Mater. Des.*, 2017,130:208-214.
- [7] KIM Y H, VISWANATH N S M, UNITHRATTIL S, *et al.* Phosphor plates for high-power LED applications: challenges and opportunities toward perfect lighting [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017,7(1):R3134-R3147.
- [8] 张立振, 王子豪, 黄娇. 高长径比 Eu³⁺掺杂 Y₂O₃荧光陶瓷纤维的制备及其发光性能 [J]. *发光学报*, 2021,42(12):1891-1899.
ZHANG L Z, WANG Z H, HUANG J, *et al.* Fabrication and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped Y₂O₃ ceramic fiber with high aspect ratio [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021,42(12):1891-1899. (in Chinese)
- [9] UHEDA K, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, *et al.* Luminescence properties of a red phosphor, CaAlSiN₃:Eu²⁺, for white light-emitting diodes [J]. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2006,9(4):H22-H25.
- [10] TAKAHASHI T, ADACHI S. Mn⁴⁺-activated red photoluminescence in K₂SiF₆ phosphor [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008,155(12):E183-E188.
- [11] XIONG F B, GUO D S, LIN H F, *et al.* High-color-purity red-emitting phosphors RE₂WO₆:Pr³⁺ (RE=Y, Gd) for blue LED [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015,647:1121-1127.
- [12] 孙雷, 张毅, 胡兴凯, 等. LED用 KZn₄(BO₃)₃:Eu³⁺荧光粉的合成与发光性能研究 [J]. *液晶与显示*, 2014,29(6):893-900.
SUN L, ZHANG Y, HU X K, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of KZn₄(BO₃)₃:Eu³⁺ red-emitting phosphor [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2014,29(6):893-900. (in Chinese)
- [13] BOLEK P, ZELER J, BRITES C D S, *et al.* Ga-modified YAG:Pr³⁺ dual-mode tunable luminescencethermometers [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021,421:129764-1-13.
- [14] LIANG S S, LI G G, DANG P P, *et al.* Cation substitution induced adjustment on lattice structure and photoluminescence properties of Mg₁₄Ge₅O₂₄:Mn⁴⁺: optimized emission for w-LED and thermometry applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019,7(12):1900093-1-15.
- [15] LIANG S S, HUANG D C, HU J, *et al.* A highly efficient red emitting phosphor with enhanced blue-light absorption through a local crystal field regulation strategy [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022,429:132231-1-10.
- [16] KAMINSKII A A, BELOKONEVA E L, MILL B V, *et al.* Pure and Nd³⁺-doped Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄ and Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ single crystals, their structure, optical, spectral luminescence, electromechanical properties, and stimulated emission [J]. *Phys. Status Solidi (A)*, 1984,86(1):345-362.
- [17] WU A H, DING J X, XU J Y, *et al.* Effect of Nd doping on structural and thermal properties of Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ crystals [J]. *Mater. Charact.*, 2008,59(7):979-982.
- [18] DUDKA A P, MILL B V. Crystal-structure refinement of Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ [J]. *Crystallogr. Rep.*, 2012,57(1):49-56.
- [19] 李兆, 曹静, 王永锋. BaWO₄:Sm³⁺红色荧光粉的微波合成及发光性能研究 [J]. *中国稀土学报*, 2020,38(2):139-143.
LI Z, CAO J, WANG Y F. Preparation of BaWO₄:Sm³⁺ red phosphor by microwave method and its luminescent properties [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2020,38(2):139-143. (in Chinese)
- [20] HUA Y B, YU J S. Synthesis and luminescence properties of reddish-orange-emitting Ca₂GdNbO₆:Sm³⁺ phosphors with good thermal stability for high CRI white applications [J]. *Ceram. Int.*, 2021,47(5):6059-6067.
- [21] SHU S, WANG Y, KE Y E, *et al.* NaCaTiTaO₆:Sm³⁺: a novel orange-red-emitting tantalate phosphor with excellent thermal stability and high color purity for white LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020,848:156359-1-9.

- [22] CHEN S G, WANG Y, ZHAO B K, *et al.* Luminescence properties of novel orange-red-emitting $\text{Gd}_2\text{InSbO}_7:\text{Sm}^{3+}$ phosphor with high color purity for W-LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2021, 237:118148-1-9.
- [23] 杨敬伟,李旭,焦典,等. 共掺碱金属对白LEDs用 $\text{SrBPO}_5:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉发光的增强作用[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(8):876-880.
YANG J W, LI X, JIAO D, *et al.* Enhancing luminescence of $\text{SrBPO}_5:\text{Sm}^{3+}$ phosphor by codoping alkali metal for white LEDs [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2016, 31(8):876-880. (in Chinese)
- [24] FAN J, ZHANG W T, DAI S Y, *et al.* Effect of charge compensators A^+ ($A = \text{Li}, \text{Na}$ and K) on luminescence enhancement of $\text{Ca}_3\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_4:\text{Sm}^{3+}$ orange-red phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(16):20028-20033.
- [25] ZHANG W T, CHENG L, ZHOU D S, *et al.* Luminescence enhancement of $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Re}^{3+}$ ($\text{Re} = \text{Pr}, \text{Sm}$) red phosphors through Li^+ ions charge compensation [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(5):5420-5425.
- [26] SONG Y Y, GUO N, LI J, *et al.* Photoluminescence and temperature sensing of lanthanide Eu^{3+} and transition metal Mn^{4+} dual-doped antimoniate phosphor through site-beneficial occupation [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(14):22164-22170.
- [27] CAO G, RABENBERG L K, NUNN C M, *et al.* Formation of quantum-size semiconductor particles in a layered metal phosphonate host lattice [J]. *Chem. Mater.*, 1991, 3(1):149-156.
- [28] 度娟,王林香,叶颖,等. 金属离子 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的制备及发光特性研究[J]. *发光学报*, 2018, 39(3):307-314.
TUO J, WANG L X, YE L, *et al.* Preparation and luminescence properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ phosphors codoped with $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(3):307-314. (in Chinese)
- [29] MA Y Y, CHEN S G, CHE J Z, *et al.* Effect of charge compensators ($\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) on the luminescence properties of $\text{Sr}_7\text{TeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(6):8518-8527.
- [30] BLASSE G. Energy transfer in oxidic phosphors [J]. *Philips Res. Rep.*, 1969, 24(2):131-144.
- [31] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5):836-850.
- [32] XIA Z G, ZHOU J, MAO Z Y. Near UV-pumped green-emitting $\text{Na}_3(\text{Y}, \text{Sc})\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(37):5917-5924.
- [33] INOKUTI M, HIRAYAMA F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43(6):1978-1989.
- [34] WANG J X, XIE Y, GUO J L, *et al.* Abnormal thermal quenching behavior and optical properties of a novel apatite-type $\text{NaCa}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sm}^{3+}$ orange-red-emitting phosphor for w-LED applications [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(20):28167-28177.
- [35] BERGSTRAND J, LIU Q Y, HUANG B R, *et al.* On the decay time of upconversion luminescence [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(11):4959-4969.
- [36] ĆIRIĆ A, STOJADINOVIĆ S, SEKULIĆ M, *et al.* JOES: an application software for Judd-Ofelt analysis from Eu^{3+} emission spectra [J]. *J. Lumin.*, 2019, 205:351-356.
- [37] MCCAMY C S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates [J]. *Color. Res. Appl.*, 1992, 17(2):142-144.
- [38] GENG X, XIE Y, MA Y Y, *et al.* Abnormal thermal quenching and application for w-LEDs: double perovskite $\text{Ca}_2\text{InSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 847:156249-1-12.
- [39] ARRHENIUS S. Über die dissociationswärme und den einfluss der temperatur auf den dissociationsgrad der elektrolyte [J]. *Z. Phys. Chem.*, 1889, 4(1):96-116.
- [40] YANG Z F, XU D H, SUN J Y. Synthesis and luminescence properties of $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}$ phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Opt. Express*, 2017, 25(8):A391-A401.
- [41] GUO Q F, ZHAO C L, LIAO L B, *et al.* Luminescence investigations of novel orange-red fluorapatite $\text{KLaSr}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sm}^{3+}$ phosphors with high thermal stability [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, 100(5):2221-2231.
- [42] 田少华,乔峥,孙明生. 白光LEDs用颜色可调型荧光粉 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 的发光及能量传递[J]. *发光学报*, 2019, 40(12):1469-1477.
TIAN S H, QIAO Z, SUN M S. Luminescence and energy transfer of tunable emission phosphor $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ for white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(12):1469-1477. (in Chinese)
- [43] LI L, TANG X H, JIANG Z Q, *et al.* $\text{NaBaLa}_2(\text{PO}_4)_3$: a novel host lattice for Sm^{3+} -doped phosphor materials emitting red-

- dish-orange light [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 701:515-523.
- [44] JI C Y, HUANG Z, TIAN X Y, *et al.* Sm³⁺/Pr³⁺ biactivated Ca₃Y₂Ge₃O₁₂:0.04Sm³⁺:Pr³⁺ red phosphor with high thermal stability for low correlated temperature WLED [J]. *J. Lumin.*, 2021, 232:117775-1-8.
- [45] LI Z H, HUA Y B, OU G C. Synthesis red-emitting Ca₂LaNbO₆:xSm³⁺ phosphors for good color-rendering-index white-LED devices [J]. *Optik*, 2021, 233:166595-1-8.
- [46] LI L, FU S K, ZHENG Y F, *et al.* Near-ultraviolet and blue light excited Sm³⁺ doped Lu₂MoO₆ phosphor for potential solid state lighting and temperature sensing [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 738:473-483.
- [47] 王雨, 王满慧, 李桂芳. NaLaMgWO₆:Sm³⁺ 荧光材料的制备及其热稳定性与发光性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(3):447-454.
- WANG Y, WANG X H, LI G F. Synthesis, thermal stability and photoluminescence properties of NaLaMgWO₆:Sm³⁺ phosphors [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2020, 48(3):447-454. (in Chinese)
- [48] GUPTA B K, HARANATH D, SAINI S, *et al.* Synthesis and characterization of ultra-fine Y₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors for luminescent security ink applications [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(5):055607-1-8.



杨伟斌(1997-),男,福建长泰人,硕士研究生,2019年于厦门理工学院获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: 543644717@qq.com



熊飞兵(1976-),男,江西丰城人,博士,教授,2007年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: fbxiang@xmut.edu.cn