

文章编号: 1000-7032(2022)05-0676-08

# 热稳定性优异的单一基质白光 $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉发光性能

王一航<sup>1</sup>, 连雪珠<sup>1</sup>, 徐华伟<sup>2\*</sup>, 康晓娇<sup>1</sup>, 吕 伟<sup>1\*</sup>

(1. 东莞理工学院 电子工程与智能化学院, 广东 东莞 523808;

2. 工业和信息化部电子第五研究所, 广东 广州 510006)

**摘要:** 通过高温固相法合成了一系列单基质白光荧光材料  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$ , 并对其结构特性、浓度猝灭机理、发光特性、温度特性、荧光寿命进行了测试与讨论。研究表明, 该样品的发射峰主要位于 490 nm 和 577 nm, 且能在近紫外光/紫外光激发下产生单一白光。对比发现该样品在  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度为 7% 时荧光强度最强, 且通过计算得出该样品的浓度猝灭机理是由于偶极-偶极相互作用。热稳定性分析结果表明该样品的热稳定性优异, 在 150 °C 下的荧光强度可达初始室温强度的 97%。因此,  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$  是一种热稳定性优异的潜在的单一基质发白光材料。

**关键词:** 单基质;  $\text{Dy}^{3+}$ ; LED; 荧光粉

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220033

## Single-phase White Light-emitting Phosphor $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$ with Excellent Thermal Stability

WANG Yi-hang<sup>1</sup>, LIAN Xue-zhu<sup>1</sup>, XU Hua-wei<sup>2\*</sup>, KANG Xiao-jiao<sup>1</sup>, LYU Wei<sup>1\*</sup>

(1. School of Electrical Engineering and Intelligentization, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China;

2. The Fifth Research Institute of Ministry of Industry and Information Technology (MIIT), Guangzhou 510006, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: xuhuawei2018@163.com; lvweiluwei@163.com

**Abstract:** In this paper, a series of single-phase white light-emitting  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$  phosphor were synthesized by high-temperature solid-phase method. Their structure characteristics, photoluminescence excitation and emission spectra, lifetime and temperature-dependent emission spectra have been discussed. The results show that the emission peaks of the sample are mainly located at 490 nm and 577 nm, and can produce uniform white light under the excitation of near-ultraviolet light/ultraviolet light. The concentration quenching mechanism has been investigated and demonstrated to be a dipole-dipole interaction. The thermal stability based on the temperature-dependent PL spectra of  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$  demonstrated that this phosphor showed superior thermal behavior.  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$  is a potential single white light-emitting material with excellent thermal stability.

**Key words:** single-phase;  $\text{Dy}^{3+}$ ; white light-emitting; phosphor

收稿日期: 2022-01-24; 修订日期: 2022-02-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51772287); 广州市科技计划(202103020003)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (51772287); Science and Technology Project of Guangzhou (202103020003)

## 1 引言

白光 LED 由于具有绿色环保、高效节能、寿命长等特点被广泛应用于照明显示中<sup>[1]</sup>。但目前的商用 LED 都存在许多不足,比如商用白光 LED 就是将黄色荧光粉  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  与蓝光 LED 芯片组合从而实现白光,但这种黄色荧光粉由于红色成分不足,存在色温较低的问题<sup>[2]</sup>。还有广泛应用的一种使用红、绿、蓝三基色荧光粉与近紫外或者紫外 LED 芯片相结合的形式来实现发白光,但这种方式存在着三色荧光粉比例难以控制的问题<sup>[3]</sup>。而且,荧光粉热稳定性不好、合成条件复杂等,这些都限制了其应用<sup>[4]</sup>,因而荧光粉还有很大的进步空间。因此,研发一种具有高热稳定性、合成条件简单的单基质实现白光的荧光粉具有重要意义。

稀土离子是如今被广泛用作激活剂的离子。其中,  $\text{Dy}^{3+}$  在可见光波段主要有两个发射带,分别为位于  $400 \sim 500 \text{ nm}$  ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ) 的蓝光区域和位于  $500 \sim 600 \text{ nm}$  ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ) 的黄光区域,且可被近紫外/紫外芯片激发,通过调整蓝光和黄光比就可以实现白光发射<sup>[5-7]</sup>。因此,  $\text{Dy}^{3+}$  是潜在的单一发白光离子而被广泛应用为激活剂。近年来,稀土离子  $\text{Dy}^{3+}$  激活的磷酸盐、钒酸盐、硅酸盐和硼磷酸盐荧光粉得到了广泛研究<sup>[8-13]</sup>。Patnam 在 2018 年合成了在  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  下仍有 77% 初始温度发光强度的优异热稳定性  $\text{Ba}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$  黄色荧光粉<sup>[14]</sup>, Yu 在 2020 年探究了 pH 值对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$  白色荧光粉的性能影响<sup>[15]</sup>, Priya 在 2021 年研发出了具有 95% 高量子效率的  $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7:\text{Dy}^{3+}$  荧光材料<sup>[16]</sup>。但它们都存在烧结温度较高、合成条件复杂等情况,而硼磷酸盐由于其合成材料易获得、合成温度较低且稳定性良好而被广泛用作荧光粉的基质材料<sup>[17-21]</sup>。近期,我们合成了一种烧结温度较低的  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6$  硼磷酸盐,且目前尚未见其作为荧光粉基质的相关报道。

本文利用  $\text{Dy}^{3+}$  作为激活剂,硼磷酸盐作为基质材料,采用高温固相法合成了一种  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$  荧光粉,并测试分析了其晶体结构、物相特性、浓度猝灭机理、热稳定性及荧光寿命,获得了一种热稳定性优异的单一基质白光荧光材料。

## 2 实验

### 2.1 实验原料及制备方法

实验采用高温固相法合成了  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:x\text{Dy}^{3+}$  ( $x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15$ ) 荧光粉。实验原料为:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99%)、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (99%)、 $\text{SrCO}_3$  (99%)、 $\text{B}_2\text{O}_3$  (98%)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (99%) 和  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.99%), 以上原料均从上海阿拉丁公司购入。首先按照目标化合物的化学计量比称取原材料;然后将称量好的各原材料放入玛瑙研钵中,充分研磨混合均匀;再把研磨后的材料装入氧化铝坩埚内;最后放入马弗炉中升温至  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  并煅烧 4 h,待冷却至室温后取出并研磨成粉末状,依次装入真空储物袋中密封保存待检测。

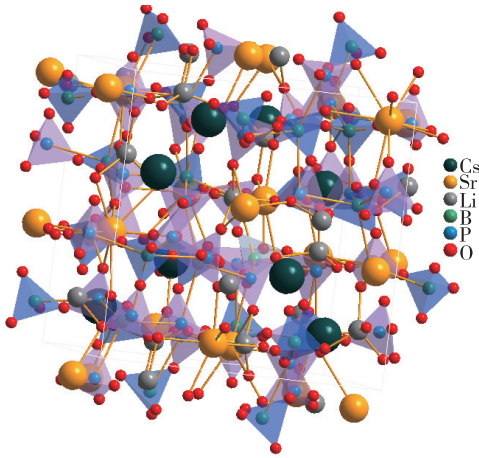
### 2.2 样品性能测试

X 射线衍射测试采用日本 RIGAKU 公司的 MiniFlex600 型 X 射线衍射仪进行分析表征,其辐射源为 Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ),扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 90^\circ$ ,扫描速度为  $15(^\circ)/\text{min}$ ,工作电压为 40 kV,电流为 15 mA。样品的荧光光谱采用日本日立公司的 F-7100 荧光光谱仪进行测试,光源为 150 W 氙灯,并外接温度调控设备测试了不同温度下的荧光强度。荧光寿命测试采用日本滨松光子学株式会社的 C11367-35 荧光寿命测试仪。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6$ 的结构特性

如图 1 所示,根据文献报道<sup>[22]</sup>,  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6$  属于非中心对称立方空间群。每个不对称单元由 1 个 Li 原子、2 个 Cs 原子、2 个 Sr 原子、1 个 B 原子、2 个 P 原子和 8 个 O 原子组成。它们是三维  $[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$  阴离子骨架,该阴离子骨架由  $\text{BO}_4$  和  $\text{PO}_4$  单元交替连接而成的双六元环构建单元组成。 $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6$  中各个离子半径分别为:  $\text{P}^{5+}$  (0.017 nm)、 $\text{B}^{3+}$  (0.027 nm)、 $\text{Cs}^+$  (0.178 nm)、 $\text{Sr}^{2+}$  (0.131 nm)、 $\text{Li}^+$  (0.059 nm),而  $\text{Dy}^{3+}$  的离子半径为 (0.108 nm)。我们知道交换两种离子需要主体阳离子半径与掺杂离子半径之差小于 30%<sup>[23]</sup>,并且离子半径越接近取代的可能性越大,通过数据可知  $\text{Dy}^{3+}$  的离子半径更接近  $\text{Sr}^{2+}$ 。

图 1  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6$  的晶体结构<sup>[22]</sup>Fig. 1 The crystal structure of  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6$ <sup>[22]</sup>

### 3.2 XRD 分析与形貌分析

图 2(a) 是不同  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6$  的 X 射线粉末衍射图和  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6$  的标准衍射卡片 JCPDS No. 04-022-9894 的对比。通过对比发现样品的 XRD 衍射峰和标准卡片相符合, 未出现其他杂质峰, 说明  $\text{Dy}^{3+}$  离子的加入没有引起  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6$  晶体结构的显著变化, 表现为  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6$  纯相。

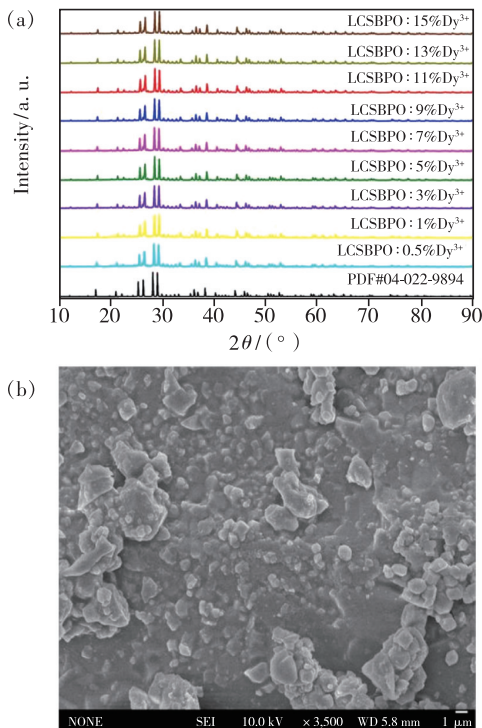
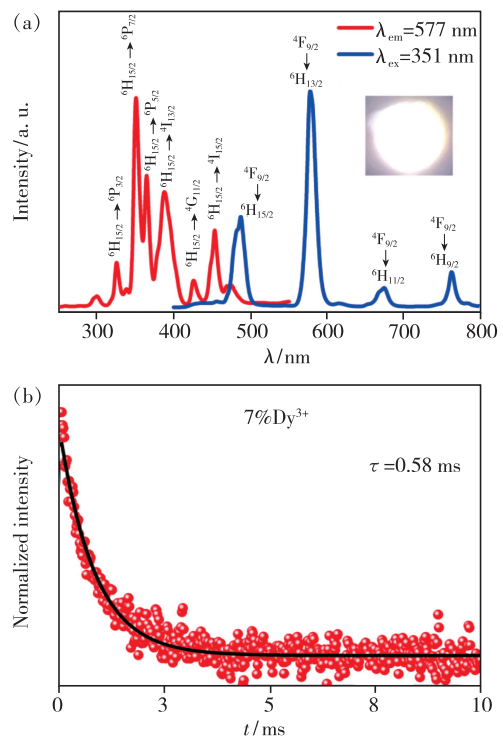
图 2 (a)  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6 : x\text{Dy}^{3+}$  的 XRD 图谱; (b)  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6 : \text{Dy}^{3+}$  的 SEM 图。Fig. 2 (a) The XRD pattern of  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6 : x\text{Dy}^{3+}$ . (b) The SEM images of the sample.

图 2(b) 通过 SEM 展示了样品的形貌、颗粒大小。可以看出, 样品为  $1 \sim 8 \mu\text{m}$  大小的不规则颗粒。

### 3.3 $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6 : \text{Dy}^{3+}$ 的发光特性

图 3(a) 为  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6 : 0.07\text{Dy}^{3+}$  样品在监测波长为  $577 \text{ nm}$  的激发光谱和激发波长为  $351 \text{ nm}$  的发射光谱。从图 3(a) 中可以看出, 在  $577 \text{ nm}$  的监测波长下, 样品在  $320 \text{ nm}$  ( ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{13/2}$ )、 $351 \text{ nm}$  ( ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ )、 $365 \text{ nm}$  ( ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ )、 $388 \text{ nm}$  ( ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ )、 $425 \text{ nm}$  ( ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ )、 $453 \text{ nm}$  ( ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) 处有几个明显的激发峰, 其中, 在  $351 \text{ nm}$  处的吸收峰强度最大。因此用波长为  $351 \text{ nm}$  的激发来得到它的最强发射光谱。从发射光谱中我们可以看出,  $\text{Dy}^{3+}$  有两个主要的发射带, 分别位于  $488 \text{ nm}$  ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ) 的蓝光区域和  $577 \text{ nm}$  ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ) 黄光区域,

图 3 (a)  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂样品的激发发射光谱, 插图 365 nm 芯片激发下的  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6 : 0.07\text{Dy}^{3+}$  的发光效果图; (b)  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6 : 0.07\text{Dy}^{3+}$  在  $365 \text{ nm}$  激发、 $575 \text{ nm}$  监测下的荧光衰减曲线。Fig. 3 (a) The PL and PLE spectra of  $\text{Dy}^{3+}$  doped sample. The inset corresponds to the  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6 : 0.07\text{Dy}^{3+}$  phosphor at  $365 \text{ nm}$  radiation. (b) The decay curves of  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6 : 0.07\text{Dy}^{3+}$  under excitation at  $365 \text{ nm}$  and monitoring at  $575 \text{ nm}$ .

通过调整 Dy<sup>3+</sup> 离子的掺杂浓度可以实现白光发射<sup>[24]</sup>。正如插图中显示的一样,在 365 nm 近紫外芯片的激发下样品发出均匀白光。同时,若 Dy<sup>3+</sup> 占据对称晶格位置,Dy<sup>3+</sup> 离子的蓝光区域发射更强;但若其占据的是非对称位置,则 Dy<sup>3+</sup> 的黄光区域发射更强<sup>[25]</sup>。从其发射光谱可以看出,样品在黄光区域更强,表明 Dy<sup>3+</sup> 在 Cs<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>Sr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 中处于非对称晶格位置。图 3(b)为我们选取的其中一个样品 Cs<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>Sr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>:0.07Dy<sup>3+</sup> 在 365 nm 激发,575 nm 监测下的荧光衰减曲线,黑色曲线为单指数拟合衰减曲线,由如下公式可得<sup>[26]</sup>:

$$y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + y_0, \quad (1)$$

其中,  $y$  为样品的发光强度,  $x$  为时间,  $t_1$  为荧光寿命。通过拟合可知 Dy<sup>3+</sup> 在该体系的寿命约为毫秒级。

图 4(a)、(b)所示为 Cs<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>Sr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>: $x$ Dy<sup>3+</sup>

( $x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15$ ) 样品在 351 nm 激发下的发光强度随 Dy<sup>3+</sup> 浓度变化的三维图以及相应的发光强度变化曲线。从图中可以直观地看出,随着 Dy<sup>3+</sup> 掺杂浓度的逐渐增加,样品的发光强度先逐渐增大,在 Dy<sup>3+</sup> 掺杂含量达到 7% 时达到最大,随后由于浓度猝灭发光强度逐渐减小。

由 Dexter 能量传递理论可知,引起离子发生浓度猝灭的原因主要是由于浓度较高时离子的非辐射跃迁导致的<sup>[27]</sup>,而由下列公式我们可以得到 Dy<sup>3+</sup> 的离子相互作用机制类型<sup>[28]</sup>:

$$I/x = K[1 + \beta(x)^{Q/3}]^{-1}, \quad (2)$$

其中,  $I$  为发光强度,  $x$  为掺杂离子的摩尔分数,  $K$  和  $\beta$  为常量,  $Q = 6, 8, 10$  分别代表多电极相互作用中的 (d-d) 电偶极-电偶极、(d-q) 电偶极-电四极、(q-q) 电四极-电四极相互作用。为得到  $Q$  的值,我们可以对公式 (2) 取对数,得到  $\lg(I/x)$  与  $\lg x$  的关系,再通过斜率为  $-(Q/3)$  就可以确定  $Q$

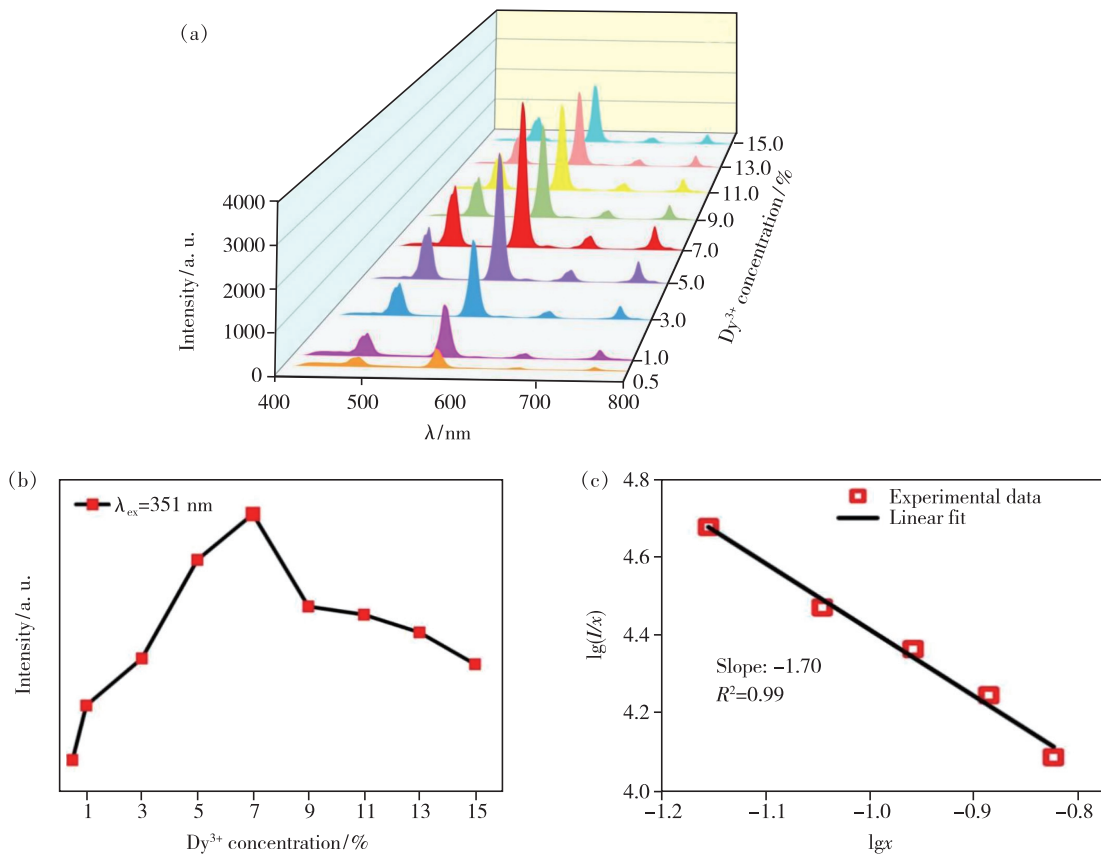


图 4 (a) 不同 Dy<sup>3+</sup> 掺杂浓度的发光光谱; (b) 不同 Dy<sup>3+</sup> 掺杂浓度下的归一化强度; (c) Cs<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>Sr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>: $x$ Dy<sup>3+</sup> 中  $\lg(I/x)$  与  $\lg x$  的关系。

Fig. 4 (a) The PL spectra of Cs<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>Sr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>: $x$ Dy<sup>3+</sup> at different Dy<sup>3+</sup> doping concentration. (b) The dependence of integrated PL intensity on Dy<sup>3+</sup> doping concentration. (c) Plot of  $\lg x$  versus  $\lg(I/x)$  in Cs<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>Sr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>: $x$ Dy<sup>3+</sup> phosphor.



的值。如图 4(c) 所示,通过拟合得到直线的斜率为  $-1.70$ , 即  $Q = 5.1$  更接近 6, 该结果表明  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$  的浓度猝灭机制是电偶极-电偶极相互作用。

如图 5 和表 1 所示,  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.005\text{Dy}^{3+}$

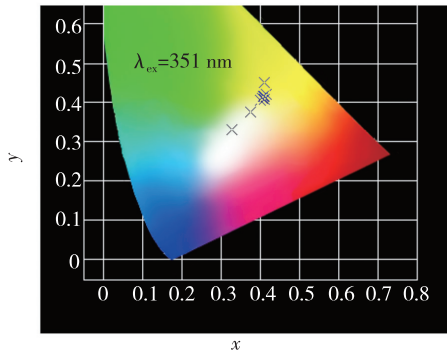


图 5 在 351 nm 激发下不同  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度时的样品色度坐标

Fig. 5 The CIE with different  $\text{Dy}^{3+}$  doping concentrations under excitation at 351 nm

的色坐标为  $(0.328, 0.331)$  位于白光区域, 随着浓度逐渐增加, 色坐标向黄光区域偏离, 在  $\text{Dy}^{3+}$

表 1 在 351 nm 激发下不同  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度时的样品色度坐标值  
Tab. 1 The CIE values with different  $\text{Dy}^{3+}$  doping concentrations under excitation at 351 nm

$\text{Dy}^{3+}$ concentration/%	CIE(x, y)
0.5	(0.328, 0.331)
1	(0.375, 0.375)
3	(0.400, 0.404)
5	(0.409, 0.451)
7	(0.415, 0.419)
9	(0.408, 0.415)
11	(0.409, 0.414)
13	(0.405, 0.410)
15	(0.409, 0.407)

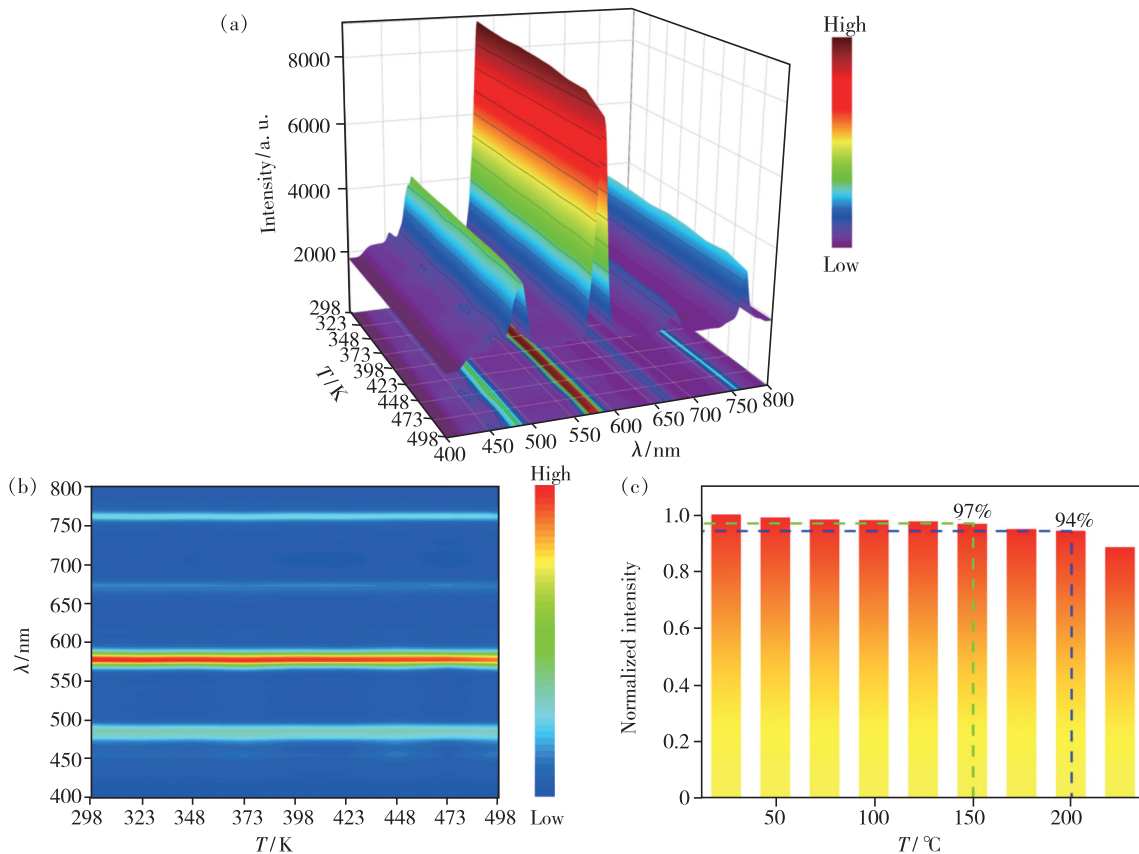


图 6 (a) 不同温度下  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  的荧光强度 3D 图; (b) 不同温度下  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  的荧光强度等高线图; (c) 不同温度下  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  的荧光强度柱状图。

Fig. 6 (a) 3D graphs of temperature-dependent emission intensity of  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  at different temperatures. (b) Contour plot of the emission spectra of  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  phosphor at different temperatures. (c) Integrated PL intensity as a function of temperature.

浓度达到7%时色坐标为(0.415,0.419)。这也进一步说明  $\text{Dy}^{3+}$  占据了具有非对称点的格位,此时黄光发射更强,黄蓝比更大。

热稳定性是衡量荧光材料优劣的重要指标,因此,我们探究了  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  荧光粉在298~498 K下的发光强度变化。我们知道,随着温度逐渐升高,荧光粉的荧光强度会逐渐下降,这种现象称为荧光材料的温度猝灭。图6(a)、(b)展示了  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  荧光材料在不同温度下的三维及二维发光谱。可以直观地看出,该样品 PL 谱的位置和形状没有变化,发光强度随着温度升高小幅度降低。如图6(c)所示,在温度升高到150℃时,荧光强度能够保持在初始温度的97%;即使升到200℃,荧光强度也在90%以上。上述结果表明,在200℃以内  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  的荧

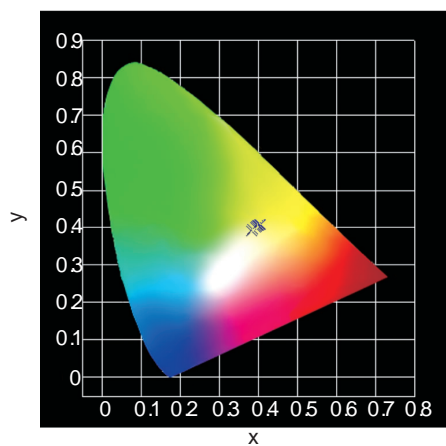


图7 在351 nm 激发下不同温度时的  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  的色坐标

Fig.7 The CIE of  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  at different temperatures under excitation at 351 nm

光强度几乎不受温度影响,展现了其优异的热稳定性。

图7是激发波长为351 nm 时  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  随着温度升高的色坐标变化。从图7的色坐标也可以看出  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:0.07\text{Dy}^{3+}$  具有优异的热稳定性。在温度逐渐升高的情况下,样品的色坐标从初始25℃时的(0.404,0.408)到225℃时的(0.386,0.394),色坐标没有显著偏移,一直维持在黄光区域内,进一步表明了样品具有优异的色稳定性。

## 4 结 论

本文采用高温固相法制备了一种单基质的  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:x\text{Dy}^{3+}$  ( $x=0.005,0.01,0.03,0.05,0.07,0.09,0.11,0.13,0.15$ ) 白光荧光粉,并对其浓度猝灭机理、发光特性、温度特性、衰减寿命进行了测试与讨论。研究表明,样品能被300~500 nm 的光激发,其发射峰主要位于490 nm 左右的蓝光区域和577 nm 左右的黄光区域。色坐标 CIE 位于白光-黄光区域。系列样品  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:x\text{Dy}^{3+}$  ( $x=0.005,0.01,0.03,0.05,0.07,0.09,0.11,0.13,0.15$ ) 在  $x=0.07$  时发光强度最大,且通过计算得出该样品的浓度猝灭机理是由于  $\text{Dy}^{3+}$  偶极-偶极相互作用。继续对其进行温度性能测试得到该样品具有优异的热稳定性。综合以上性能,  $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$  是一种热稳定性优异的潜在的单基质白光材料。

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.20220033>.

## 参 考 文 献:

- [1] LI X, GUAN L, SUN M S, *et al.* Luminescent properties of  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{SrMoO}_4$  phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(5): 1022-1025.
- [2] 杨志平, 刘鹏飞, 宋延春, 等. 白光 LED 用  $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$  荧光粉的制备与发光性能 [J]. *发光学报*, 2013, 34(1): 35-39.  
YANG Z P, LIU P F, SONG Y C, *et al.* Preparation and luminescence properties of  $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$  phosphor for white LED [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(1): 35-39. (in Chinese)
- [3] ZHANG L H, ZHONG H Y, LI X P, *et al.* Solid state reaction synthesis and luminescence properties of  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$  phosphor [J]. *Phys. B Condens. Matter*, 2012, 407(1): 68-72.
- [4] 赵芳仪, 刘小浪, 宋振, 等. 超高显色指数、全光谱白光 LED 封装技术 [J]. *照明工程学报*, 2019, 30(3): 75-80.

- ZHAO F Y, LIU X L, SONG Z, *et al.* Packaging technology for ultra-high color rendering index and full spectrum white LED [J]. *China Illumin. Eng. J.*, 2019, 30(3):75-80. (in Chinese)
- [ 5 ] MONDAL K, MANAM J. Investigation of photoluminescence properties, thermal stability, energy transfer mechanisms and quantum efficiency of  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2018, 195:259-270.
- [ 6 ] XU D D, ZHOU W, ZHANG Z, *et al.* Improved photoluminescence by charge compensation in  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$  phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 89:197-202.
- [ 7 ] 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)
- [ 8 ] KIM Y H, ARUNKUMAR P, KIM B Y, *et al.* A zero-thermal-quenching phosphor [J]. *Nat. Mater.*, 2017, 16(5):543-550.
- [ 9 ] KIMANI M M, KOLIS J W. Synthesis and luminescence studies of a novel white  $\text{Dy}:\text{K}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$  and yellow emitting phosphor  $\text{Dy}, \text{Bi}:\text{K}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$  with potential application in white light emitting diodes [J]. *J. Lumin.*, 2014, 145:492-497.
- [ 10 ] SLIMI S, LOIKO P, BOGDANOV K, *et al.* Structure and luminescent properties of  $\text{Dy}^{3+}$  activated  $\text{NaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  yellow-emitting phosphors for application in white LEDs [J]. *J. Alloys Compds.*, 2022, 896:163109-1-13.
- [ 11 ] DAI H, LI Z W, GAO M, *et al.* Controllable luminescence and efficient energy transfer investigation of a novel white light emission phosphor  $\text{Ca}_{19}\text{Na}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_{14}:\text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  with high thermal stability [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2021, 248:119181-1-9.
- [ 12 ] WANG S H, XU Y Q, CHEN T, *et al.* A novel red phosphor  $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Y}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$  with high quantum yield and thermal stability for warm white LEDs [J]. *J. Alloys Compds.*, 2019, 789:381-391.
- [ 13 ] CHE Y, ZHENG Y K, YANG D, *et al.* Investigation into the surface chemical analysis and luminescent properties of  $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}$  phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(6):8483-8489.
- [ 14 ] PATNAM H, KHAJA HUSSAIN S, KRISHNA BHARAT L, *et al.* Near-ultraviolet excited  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ions co-doped barium lanthanum silica oxide phosphors for white-light applications [J]. *J. Alloys Compds.*, 2019, 780:846-855.
- [ 15 ] YU X F, YUAN D W, MI X Y. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$  white-emitting phosphors [J]. *J. Alloys Compds.*, 2021, 857:157585-1-11.
- [ 16 ] PHOGAT P, KHATKAR S P, MALIK R K, *et al.* Crystal chemistry and photoluminescent investigation of novel white light emanating  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$  nanophosphor for ultraviolet based white LEDs [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2021, 270:124828.
- [ 17 ] SHI L Y, ZHAO D, ZHANG R D, *et al.* Multi-color emitting luminescence in an  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  co-doping borate-phosphate system  $\text{CsNa}_2\text{Tb}_{2-x}(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$  [J]. *J. Alloys Compds.*, 2021, 877:160308-1-8.
- [ 18 ] CAI Z G, YANG D, ZHANG Z H, *et al.* Dual emission mode for yellowish-green borophosphate-based solid solution  $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{Er}$  [J]. *J. Alloys Compds.*, 2021, 861:158631-1-5.
- [ 19 ] FAROOQ U, SUN X Y, ZHAO Z, *et al.* Thermally stable  $\text{Na}_{3.6}\text{Y}_{1.8}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$  phosphor, luminescent properties and application in WLEDs [J]. *J. Alloys Compds.*, 2020, 821:153513.
- [ 20 ] LI H H, LI R Z, CHANG C K.  $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}:\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ , a new blue-emitting phosphor with long persistence [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(21):30156-30163.
- [ 21 ] YANG D, FANG Z Y, ZHENG Y K, *et al.* Pink-emitting  $\text{RbBaBP}_2\text{O}_8:\text{Sm}$  phosphor with diamondoid structure and high thermostability [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(15):21828-21836.
- [ 22 ] ZHANG L J, LI Y Y, LIU P F, *et al.*  $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{M}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$  ( $M = \text{Pb}, \text{Sr}$ ): borophosphates with double six-membered ring of  $[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$  [J]. *Dalton Trans.*, 2016, 45(16):7124-7130.
- [ 23 ] 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.
- [ 24 ] 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.
- WANG M H, LIAO 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]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(5):519-528. (in Chinese)
- [25] YU M, LIN J, WANG Z, *et al.* Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline  $\text{YVO}_4:A$  ( $A = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ) phosphor films *via* sol-gel soft lithography [J]. *Chem. Mater.*, 2002,14(5):2224-2231.
- [26] SUN X K, HUANG Z Z, FU X H, *et al.* Generation of warm white light by doping  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Ca}_3\text{TeO}_6:\text{Dy}^{3+}$  fluorescent powders [J]. *Ceram. Int.*, 2020,46(9):14252-14256.
- [27] DEXTER D L, SCHULMAN J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, 22(6):1063-1070.
- [28] VAN UITERT L G. Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1967,114(10):1048-1053.



王一航(1997 -),女,河南洛阳人,硕士研究生,2020 年于重庆理工大学获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: tongxue\_wang@163.com



吕伟(1984 -),男,吉林汪清人,博士,副研究员,2012 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事 LED 用发光材料的研究。

E-mail: lvweiluwei@163.com



徐华伟(1982 -),男,吉林白山人,博士,高级工程师,2012 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光电产品测试技术的研究。

E-mail: xuhuawei2018@163.com