

文章编号: 1000-7032(2021)04-0455-07

红色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 制备及其发光性质

彭 晓¹, 阳维维^{1,2}, 凌东雄², 吕 伟^{2*}

(1. 深圳大学 物理与光电工程学院, 广东 深圳 518060;

2. 东莞理工学院 电子工程与智能化学学院, 广东 东莞 523808)

摘要: 采用高温固相法制备了 $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ (SLSO: Eu^{3+}) 红色荧光粉。系统研究了 Eu^{3+} 浓度对发光强度的影响, 并对样品进行了 XRD、荧光光谱(PL)、荧光寿命、热稳定性和色坐标分析。结果表明, 制备的荧光粉 $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 可被紫外光激发, 并在 612 nm 处表现出较强的红光发射带。研究了样品的浓度猝灭效应, 样品的最佳掺杂浓度为 0.04%, 猝灭主要是因为偶极-偶极相互作用引起的。此外, 还探讨了样品的热稳定性, 在 423 K 时的发光强度为室温下的 43.1%。最后对样品的荧光寿命和 CIE 进行了测试。以上结果表明制备的荧光粉 $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 是一种新型 LED 红色荧光材料。

关键词: $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6$; Eu^{3+} 掺杂; 荧光粉; 白光 LED

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200371

Preparation and Luminescence Properties of Red $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor

PENG Xiao¹, YANG Wei-wei^{1,2}, LING Dong-xiong², LYU Wei^{2*}

(1. School of Physics & Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. School of Electronic Engineering and Intelligentization, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

* Corresponding Author, E-mail: lwweiluwei@163.com

Abstract: $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors were synthesized by high temperature state reaction. The influence of Eu^{3+} concentration on the luminous intensity was systematically studied, and the samples were analyzed by XRD, fluorescence spectroscopy(PL), fluorescence lifetime, thermal stability and color coordinates. The results show that the prepared phosphor $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ can be excited by ultraviolet light and exhibits a strong red light emission band at 612 nm. The concentration quenching effect of the sample was studied, and the best doping concentration of the sample was 0.04%, which was mainly caused by the dipole-dipole interaction. In addition, the thermal stability of the sample was also discussed. The luminous intensity at 423 K was 43.1% of that at room temperature. Finally, the fluorescence lifetime and CIE of the samples were tested. The above results indicate that the prepared phosphor $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ has great prospects in the synthesis of LEDs.

Key words: $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6$; Eu^{3+} doped; phosphors; WLED

收稿日期: 2020-12-05; 修订日期: 2021-01-13

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31771584, 51772287); 深圳市基础研究项目(JCYJ20170818100153423); 深圳大学高端人才科研启动项目(2017000193)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China (31771584, 51772287); Shenzhen Basic Research Project (JCYJ20170818100153423); Natural Science Foundation of SZU(2017000193)

1 引 言

如今,具有良好的热稳定性、化学稳定性和优异的光学性能的基质材料已经被广泛用于制备照明应用的荧光粉^[1-4]。特别是在白光发光二极管(WLED)中用于固态照明的荧光粉。而在这些基质合成的荧光粉中,对于紫外激发红色荧光粉的研究一直持续不断^[5-6]。根据现有的报道,实现红色荧光粉的掺杂离子主要是 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Mn^{4+} 等。其中,由于 Eu^{2+} 优越的发光性质,一些掺杂 Eu^{2+} 的氮化物红色荧光粉已经被商业化^[7]。但是,这些商业化的红色荧光粉仍然存在很大的改进空间^[8-9],例如,它们的合成往往需要极高的煅烧温度、高压和先进的设备。这也就制约了这类红色荧光粉的发展^[10]。因此,合成一种具有理想发光性能的红色荧光粉变得尤为重要^[11-15]。

Eu^{3+} 离子一直以来都被认为是合成红色荧光粉的重要候选材料,这得益于它具有极好的发射中心。根据其发射谱的跃迁 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_J$ ($J=1, 2, 3, 4$) 得知,主要的发射中心位于红光区^[16-17]。在现有的研究中,针对 Eu^{3+} 的合成基质非常多,特别是近些年来双钙钛矿结构的出现。例如, $\text{Ca}_2\text{InSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ^[18]、 $\text{CaLaMgSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ^[19] 和 $\text{Ca}_2\text{GdSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ^[20] 具有极好的化学结构和良好的稳定性,可以被用作白光 LED 的红色荧光粉添加成分。因此,这也就激发了研究者们探索新型高效 Eu^{3+} 掺杂铋酸盐荧光粉的热情。 $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6$ 体系因具有低合成温度、良好的物理化学特性,被认为是极具潜质的发光基质材料。其中, Mn^{4+} 离子掺杂的 $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6$ 已经被研究并证实其具有良好的发光特性^[21],但 Eu^{3+} 离子在该基质的发光却未见报道。

本文通过高温固相法成功地合成了 $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,并系统地研究了它们的相纯度及结构、浓度猝灭机理、发光性质及热稳定性。

2 实 验

2.1 样品制备

实验通过常规的固态反应方法成功地制备了一系列 $\text{Sr}_{3-x}\text{LiSbO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$) 荧光粉。以高纯度的 Eu_2O_3 (99.9%)、 Li_2CO_3 (99.9%)、 SrCO_3 (99.9%) 和 Sb_2O_5

(99.9%) 为原料,所有原料均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,经过天平称量以后,放入玛瑙研钵中,加入酒精,研磨 1 h。然后将混合均匀的粉末放置在 1 000 °C 的马弗炉中煅烧 8 h。最后,等待样品冷却至室温后,再次放置玛瑙研钵中研磨 20 min 后进行表征。

2.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪 (Rigaku MiniFlex600) 对样品进行物相分析,其辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$),扫描速度为 8.0 ($^\circ$)/min,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。使用日立 F7100 荧光分光光度计测定样品的荧光光谱。采用温度控制器研究样品在变温条件下的发射特性。利用荧光寿命测量仪 (滨松 C11367-35) 对样品的荧光寿命进行测量。

3 结果与讨论

3.1 XRD 和晶体结构分析

SLSO: Eu^{3+} 的 XRD 图谱及其标准数据 (JCPDS No. 51-1774) 如图 1 所示。可以看到,合成后样品的衍射峰与标准数据吻合良好,没有发现额外的杂峰,表明合成粉末为单相, Eu^{3+} 的掺杂不会导致相不纯。XRD 尖锐的衍射峰表明合成的红色荧光粉具有优异的结晶性。

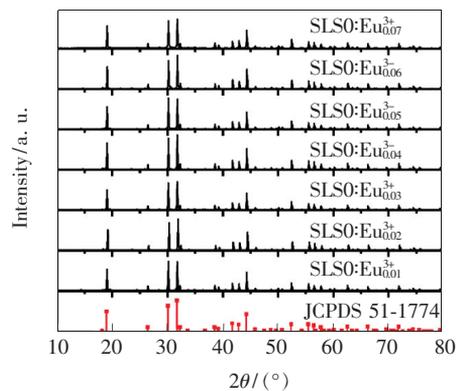


图 1 不同浓度 Eu^{3+} 掺杂 SLSO 荧光粉的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of SLSO: Eu^{3+} phosphors

图 2(a) 显示了 SLSO 的晶体结构, SLSO 结晶为三角系统 $R\text{-}3c$, 沿 b 轴排列, 并由与 SbO_6 八面体共享的 LiO_6 三棱柱形成的无限链组成。这些链在扭曲的方棱柱中通过 Sr^{2+} 彼此分离。根据现有的报道, 当主体阳离子和掺杂离子半径差小于 30% 时, 可以交换两种离子^[22]。而在 SLSO 的晶体中, 六配位的离子半径分别为: Sr^{2+} (0.118

nm)、 Li^+ (0.076 nm)、 Sb^{5+} (0.060 nm)、 Eu^{3+} (0.094 7 nm)。根据计算得知, Sr^{2+} 、 Li^+ 和 Sb^{5+} 与 Eu^{3+} 之间的离子半径差分别为 19.7%、24.6% 和 57.8%。基于离子半径差和电荷平衡,我们认为 Eu^{3+} 将更易替代 Sr^{2+} 。图 2(b) 为 SLSO 的 SEM 图,可以看出获得样品为不规则的微米颗粒。所得样品大小分布在 3 ~ 10 μm 区间。

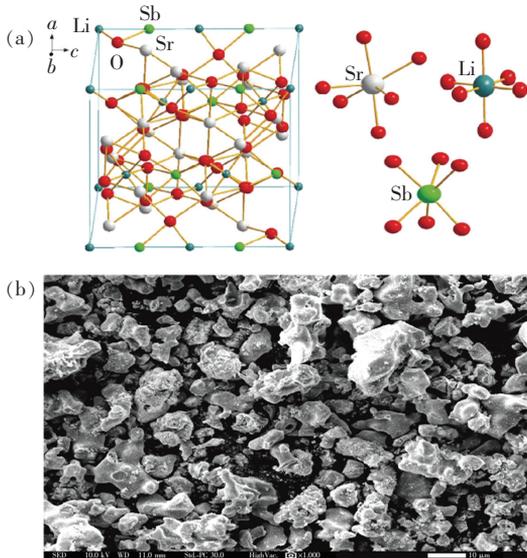


图 2 (a) SLSO 的晶体结构示意图;(b) SLSO 的 SEM 图。
Fig. 2 (a) Crystal structure schematic diagram of SLSO.
(b) SEM image of the SLSO phosphor.

3.2 光谱分析

图 3 显示了 $\text{SLSO}:\text{Eu}^{3+}$ 的发光光谱,在监测 612 nm 发光位置时,PLE 光谱的 200 ~ 500 nm 区间内有几个激发峰。其中 286 nm 的激发峰归因于 O^{2-} 到 Eu^{3+} 的电荷跃迁 (CTB) 以及 SLSO 的吸收,393 nm 的窄峰归因于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 跃迁^[23],465 nm 的窄峰归因于 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 电子跃迁^[24],545 nm 的窄峰归因于 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 跃迁。

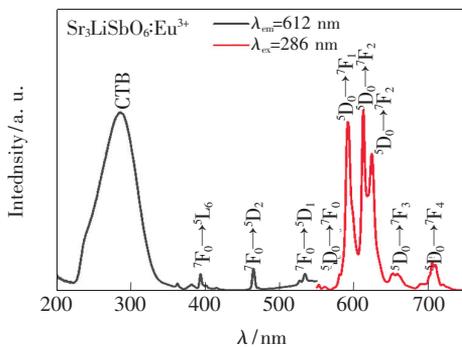


图 3 $\text{SLSO}:\text{Eu}^{3+}$ 的发光光谱

Fig. 3 Luminescence spectra of $\text{SLSO}:\text{Eu}^{3+}$

从图中右侧可以看到,在激发光为 286 nm 时,荧光光谱包括了 550 ~ 750 nm 之间的几条发射峰。其中最强的发射峰位于 612 nm,并且在 579,592,624,652,710 nm 处有 5 个发射峰,分别是由于 $\text{Eu}^{3+} : {}^5\text{D}_0 \rightarrow ({}^7\text{F}_0, {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_3, {}^7\text{F}_4)$ 跃迁引起的^[25]。

为了进一步研究掺杂浓度变化对 SLSO 发光强度的影响,测试了一系列不同 Eu^{3+} 浓度掺杂下的 SLSO 的发射谱,激发波长均为 286 nm。从图 4(a) 中可以发现,随着 Eu^{3+} 离子浓度的不断提升,发光强度不断增强,直至 Eu^{3+} 浓度达到 0.04%,随后因为浓度猝灭效应而逐渐减弱。为了更好地阐明浓度猝灭机理,计算了临界转移距离 R_c ,公式如下^[26]:

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

其中 V 是单位晶胞的体积, x_c 是临界浓度, N 是单位晶胞中可用的取代位点的数量。对于 $\text{SLSO}:\text{Eu}^{3+}$

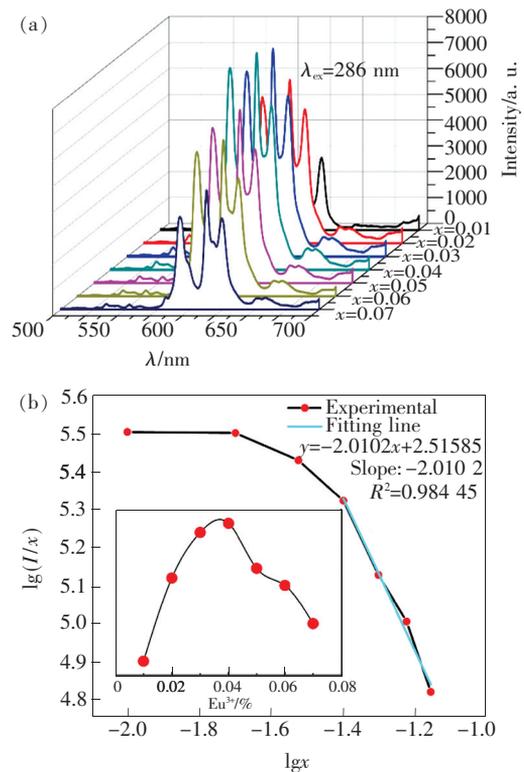


图 4 (a) 不同 Eu^{3+} 浓度下 SLSO 的发射强度;(b) $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系,插图为不同 Eu^{3+} 浓度下的归一化强度。

Fig. 4 (a) PL spectra of $\text{SLSO}:\text{Eu}^{3+}$ samples. (b) Curve of $\lg x$ vs. $\lg(I/x)$ in $\text{SLSO}:\text{Eu}^{3+}$ samples. Inset is the integrated PL intensity versus the concentration of Eu^{3+} .

荧光粉, $V = 0.92594 \text{ nm}^3$, $x_c = 0.04$, $N = 6$, 所以计算得到临界距离 $R_c \approx 1.23 \text{ nm}$ 。根据德克斯特理论, 交换作用只会导致较短的临界转移距离。当 $R_c < 0.5 \text{ nm}$ 时, 浓度猝灭可以归因于离子间的交换作用。由于计算出的临界距离 R_c 远大于 0.5 nm , 因此可以推断, 浓度猝灭是由电子多极相互作用引起的。电子多极相互作用主要有三种, 包括偶极-偶极 (d-d)、偶极-四极 (d-q) 和四极-四极 (q-q) 相互作用。在德克斯特理论的基础上, Eu^{3+} 离子的多极相互作用形式可以通过以下公式来区分^[27]:

$$\frac{I}{x} = \frac{K}{1 + \beta(x)^{\theta/3}}, \quad (2)$$

其中, x 代表超过临界浓度的 Eu^{3+} 离子浓度, I 代表发射强度, K 和 β 是常数。 $\theta = 6, 8, 10$ 分别是 d-d、d-q 和 q-q 相互作用。 $\lg x$ 和 $\lg(I/x)$ 的对应关系如图 4(b), 其中拟合用到了浓度猝灭以后的数据, 因为它更能反映真实的猝灭机制。由于计算得到的 θ 值为 6.0306 , 接近 6 , 所以猝灭机制是偶极-偶极相互作用。

3.3 SLSO: Eu^{3+} 的热稳定性

LED 芯片的工作温度一般为 423 K , 其中荧光粉的热稳定性对 LED 尤为重要。如图 5 所示, 我们研究了不同温度下 SLSO: Eu^{3+} 的荧光光谱。插图显示了 SLSO: 0.04Eu^{3+} 荧光粉随温度变化的归一化积分强度。可以看到, 随着温度的变化, PL 谱的位置和形状变化不大, 发射谱强度随着温度的升高而逐渐减小。样品在 423 K 时的发射强度约为初始室温下的 43.1% 。发射强度为常温

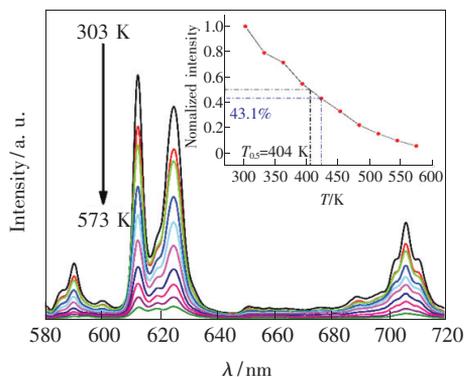


图 5 不同温度下 SLSO: 0.04Eu^{3+} 样品的发光强度, 插图 为不同温度下 SLSO: 0.04Eu^{3+} 的归一化强度。

Fig. 5 Integrated PL intensity at various temperatures. Inset: temperature-dependent normalized integrated intensity of SLSO: 0.04Eu^{3+} .

一半的温度称为热猝灭温度 ($T_{0.5}$)。所制备样品的热猝灭温度 $T_{0.5} = 404 \text{ K}$, 这比以往研究的一些基质要高, 例如, $\text{Ca}_{2.91}\text{Eu}_{0.06}\text{Ba}_2\text{N}_4$ ($T_{0.5} = 330 \text{ K}$) 和 $\text{Lu}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MoO}_6$ ($T_{0.5} = 353 \text{ K}$)^[28]。

发光的热猝灭主要是因为弛豫引起的非辐射跃迁, 可以通过研究位形坐标图来分析温度猝灭效应。为了进一步理解热猝灭特性, 采用 Arrhenius 方程计算了激活能 (E_a)^[29]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + c \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)}, \quad (3)$$

其中 I_0 和 $I(T)$ 分别代表了初始温度和 T 温度下的光强, E_a 是激活能, c 是一个常数, K 是玻尔兹曼常数。如图 6 所示, 我们可以通过线性拟合计算得到 ΔE 为 0.3273 eV , 这比许多报道的 Eu^{3+} 激活能要高, 例如, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}^{3+}$ (0.16 eV)^[30]、 $\text{Na}_3\text{La}_2(\text{PO}_4)_3:0.02\text{Eu}^{3+}$ (0.0718 eV)^[31]、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0.17 eV)^[32]。因此, 优越的热稳定性为这些荧光粉在 WLED 器件中的应用提供了可能性。

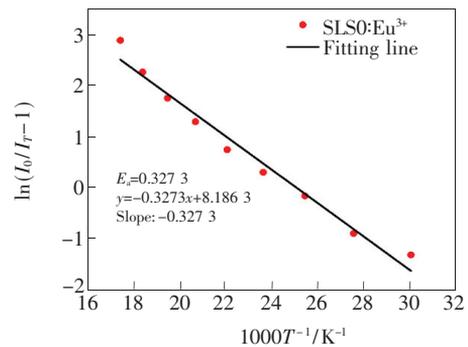


图 6 SLSO: 0.04Eu^{3+} 的激活能

Fig. 6 Activation energy of SLSO: 0.04Eu^{3+}

3.4 荧光衰减曲线分析

图 7 为不同浓度 Eu^{3+} 离子掺杂下的 SLSO 荧光粉的荧光衰减曲线, 激发波长为 286 nm , 监测波长为 612 nm 。红色曲线为单指数拟合衰减曲线。由图 7 可知, 发光强度随时间的衰减曲线符合单指数函数, 公式如下^[33]:

$$y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + y_0, \quad (4)$$

y 是样品的发光强度, x 表示时间, t_1 表示荧光寿命。通过拟合计算可知, 荧光寿命会随着浓度增加而逐渐降低, 从最初的 $923.2 \mu\text{s}$ 下降到 $647.2 \mu\text{s}$ 。通过分析可知, 在未达到浓度猝灭前, 荧光寿

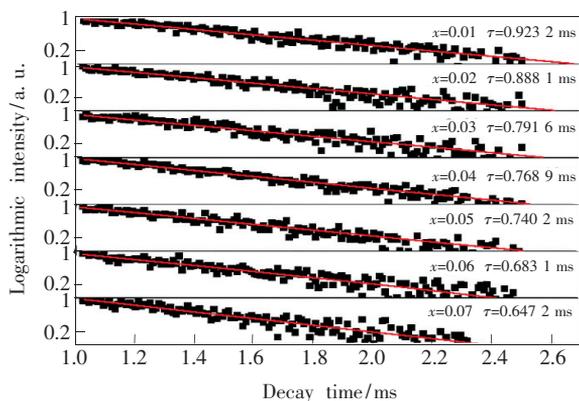


图7 不同 Eu^{3+} 浓度下 SLSO 的荧光衰减曲线及其拟合曲线

Fig.7 Fluorescence decay curves of SLSO under different Eu^{3+} concentrations

命下降主要是由于 Eu^{3+} 离子的辐射跃迁速率增加引起的;而浓度超过 0.04 mol 后,荧光寿命下降主要是由 Eu^{3+} 离子间的无辐射跃迁速率增强造成的^[18]。

3.5 色坐标

图8是 SLSO:0.04 Eu^{3+} 的 CIE 图,计算了位于红色区的 SLSO:0.04 Eu^{3+} 的色坐标(0.6411,0.3585)。可以看到 SLSO:0.04 Eu^{3+} 显示出明亮的红光,与商业红色发光体 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标(0.622,0.351)值非常接近,表明 SLSO:0.04 Eu^{3+} 可以作为一种有前景的红色发光材料。

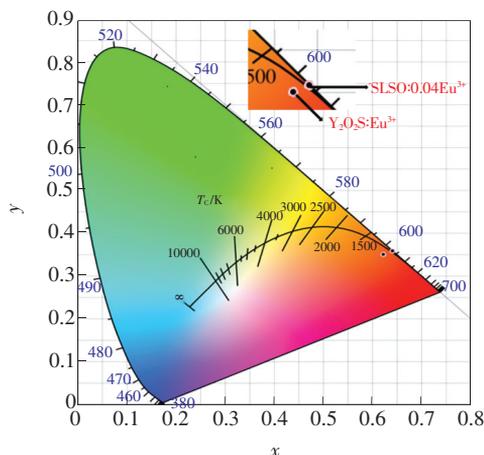


图8 SLSO:0.04 Eu^{3+} 的色坐标图

Fig.8 CIE coordinates of the SLSO:0.04 Eu^{3+}

4 结 论

本文采用高温固相法制备了 Eu^{3+} 激活的 $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6$ 红色荧光粉。激发光谱在 200~500 nm 波长范围内有较宽的吸收。发光光谱表明,发射峰位于 612 nm。实验得到 Eu^{3+} 最佳掺杂浓度为 0.04%,通过计算可知样品的浓度猝灭效应是因为 Eu^{3+} 离子间基于偶极-偶极相互作用的能量转移引起的。从随温度变化的发射光谱来看, $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 具有良好的热稳定性,计算得到其激活能 $E_a = 0.3273$ eV。CIE 色度坐标表明, $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:0.04\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标位于红色区。综上所述, $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 是一种潜在的白光 LED 红色荧光粉候选材料。

参 考 文 献:

- [1] LI K, SHANG M M, LIAN H Z, *et al.*. Recent development in phosphors with different emitting colors *via* energy transfer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(24):5507-5530.
- [2] 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.
- [3] ZHOU Z, ZHOU N, XIA M, *et al.*. Research progress and application prospects of transition metal Mn^{4+} -activated luminescent materials [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(39):9143-9161.
- [4] 胡盼,丁慧,刘永福,等. YAG: Ce^{3+} 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: Ce^{3+} for white laser diode lighting application [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(12):1504-1528. (in Chinese)
- [5] XIA Z G, XU Z H, CHEN M Y, *et al.*. Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors [J]. *Dalton Trans.*, 2016,45(28):11214-11232.
- [6] ZHONG J S, CHEN D Q, YUAN S, *et al.*. Tunable optical properties and enhanced thermal quenching of non-rare-earth double-perovskite $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{YSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors based on composition modulation [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(15):8978-8987.

- [7] LI Y Q, VAN STEEN J E J, VAN KREVEL J W H, *et al.*. Luminescence properties of red-emitting $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) LED conversion phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, 417(1-2):273-279.
- [8] 陈磊, 林金填, 邱镇民, 等. $M_{2-x}Si_5N_8:xEu$ ($M = Ca, Sr, Ba$) 荧光粉的结构、发光和热猝灭性能 [J]. 照明工程学报, 2019, 30(3):91-95.
CHEN L, LIN J T, QIU Z M, *et al.*. Structure, luminescence and thermal quenching properties of $M_{2-x}Si_5N_8:xEu$ ($M = Ca, Sr, Ba$) phosphors [J]. *Chin. Illumin. Eng. J.*, 2019, 30(3):91-95. (in Chinese)
- [9] 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]. *Chin. Illumin. Eng. J.*, 2019, 30(3):75-80. (in Chinese)
- [10] ZHONG J S, LI J N, LIU M J, *et al.*. Novel cyan-emitting $KBaScSi_2O_7:Eu^{2+}$ phosphors with ultrahigh quantum efficiency and excellent thermal stability for WLEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(12):7376-7385.
- [11] 刘春旭. $La_{1.6}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ 纳米晶合成及发光特性 [J]. 中国光学, 2014, 7(6):931-935.
LIU C X. Synthesis and luminescence properties of $La_{1.6}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ nanocrystal [J]. *Chin. Opt.*, 2014, 7(6):931-935. (in Chinese)
- [12] 张家骅, 吕伟, 郝振东, 等. 利用能量传递实现可调全色单一白光 $BaMg_2Al_6Si_9O_{30}:Eu^{2+}, Tb^{3+}, Mn^{2+}$ 荧光粉(特邀) [J]. 中国光学, 2012, 5(3):203-208.
ZHANG J H, LÜ W, HAO Z D, *et al.*. Color-tunable white-light emitting $BaMg_2Al_6Si_9O_{30}:Eu^{2+}, Tb^{3+}, Mn^{2+}$ phosphors via energy transfer(Invited) [J]. *Chin. Opt.*, 2012, 5(3):203-208. (in Chinese)
- [13] 孙建红, 睦慧东, 王紫薇, 等. 铈掺杂纳米二氧化钛透明光触媒乳液的制备及光催化性能研究 [J]. 中国光学, 2017, 10(6):760-767.
SUN J H, SUI H D, WANG Z W, *et al.*. Preparation of europium-doped nano-TiO₂ transparent photocatalyst emulsion and photocatalytic performance [J]. *Chin. Opt.*, 2017, 10(6):760-767. (in Chinese)
- [14] 孙雷, 张毅, 胡兴凯, 等. LED 用 $KZn_4(BO_3)_3:Eu^{3+}$ 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 $KZn_4(BO_3)_3:Eu^{3+}$ red-emitting phosphor [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2014, 29(6):893-900. (in Chinese)
- [15] 赵文倩, 张映辉, 付少博, 等. Eu^{3+} 掺杂硼酸银玻璃制备、表征及其在白光发光二极管中的应用 [J]. 光学精密工程, 2015, 23(10):173-178.
ZHAO W Q, ZHANG Y H, FU S B, *et al.*. Preparation and characterization of Eu^{3+} doped silver borate glasses and their applications in white light emitting diodes [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(10):173-178. (in Chinese)
- [16] DU P, GUO Y, LEE S H, *et al.*. Broad near-ultraviolet and blue excitation band induced dazzling red emissions in Eu^{3+} -activated Gd_2MoO_6 phosphors for white light-emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(6):3170-3178.
- [17] ZHONG J S, XU M, CHEN D Q, *et al.*. Novel red-emitting $Sr_2LaSbO_6:Eu^{3+}$ phosphor with enhanced $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transition for warm white light-emitting diodes [J]. *Dyes Pigm.*, 2017, 146:272-278.
- [18] GENG X, XIE Y, MA Y Y, *et al.*. Abnormal thermal quenching and application for w-LEDs; double perovskite $Ca_2InSbO_6:Eu^{3+}$ red-emitting phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 847:156249.
- [19] LIU Q, WANG L X, HUANG W T, *et al.*. Thermally stable double perovskite $CaLaMgSbO_6:Eu^{3+}$ phosphors as a tunable LED-phosphor material [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(2):1662-1667.
- [20] ZHANG Z J, SUN L L, DEVAKUMAR B, *et al.*. Novel highly luminescent double-perovskite $Ca_2GdSbO_6:Eu^{3+}$ red phosphors with high color purity for white LEDs; synthesis, crystal structure, and photoluminescence properties [J]. *J. Lumin.*, 2020, 221:117105.
- [21] BHARATHY M, ZUR LOYE H C. Crystal growth of $A_3A'Mo_6$ oxides [J]. *J. Chem. Crystallogr.*, 2010, 40(11):945-949.
- [22] XIA Z G, ZHOU J, MAO Z Y. Near UV-pumped green-emitting $Na_3(Y, Sc)Si_3O_9:Eu^{2+}$ phosphor for white-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(37):5917-5924.
- [23] LIU M J, SHEN B, WANG K Y, *et al.*. Highly efficient red-emitting $Ca_2YSbO_6:Eu^{3+}$ double perovskite phosphors for warm WLEDs [J]. *RSC Adv.*, 2019, 9(36):20742-20748.

- [24] LI X H, MILIĆEVIĆ B, DRAMIĆANIN M D, *et al.* . Eu^{3+} -activated $\text{Sr}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$ single-component white light phosphors: emission intensity enhancement and color rendering improvement [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(9):2596-2603.
- [25] CHENG Q, REN F Q, LIN Q, *et al.* . High quantum efficiency red emitting α -phase $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 772:905-911.
- [26] LI M L, XIA Z G, WANG Z Y. Color-tunable emission and energy transfer studies in $\text{GdOBr}:\text{Ce}^{3+}\text{Dy}^{3+}$ phosphor [J]. *Opt. Mater.*, 2014, 37:446-450.
- [27] LIANG J, SUN L L, DEVAKUMAR B, *et al.* . Novel Mn^{4+} -activated LiLaMgWO_6 far-red emitting phosphors: high photoluminescence efficiency, good thermal stability, and potential applications in plant cultivation LEDs [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(48):27144-27151.
- [28] ZHUO Y, HARIYANI S, ARMIJO E, *et al.* . Evaluating thermal quenching temperature in Eu^{3+} -substituted oxide phosphors via machine learning [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(5):5244-5250.
- [29] CHEN H, LIN H, HUANG Q M, *et al.* . A novel double-perovskite $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor for UV-based w-LEDs: structure and luminescence properties [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(12):2374-2381.
- [30] MIN X, SUN Y K, KONG L T, *et al.* . Novel pyrochlore-type $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors: synthesis, structural, luminescence properties and theoretical calculation [J]. *Dyes Pigm.*, 2018, 157:47-54.
- [31] XIA M, WU X B, ZHONG Y, *et al.* . A novel $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2/\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ blue-red dual-emitting phosphor with high thermal stability for plant growth lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(8):2385-2393.
- [32] ZHU G, CI Z P, SHI Y R, *et al.* . Synthesis, crystal structure and luminescence characteristics of a novel red phosphor $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Eu}^{3+}$ for light emitting diodes and field emission displays [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(37):5960-5969.
- [33] WU Y F, NIEN Y T, WANG Y J, *et al.* . Enhancement of photoluminescence and color purity of $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}$ phosphor by Li doping [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, 95(4):1360-1366.



彭晓(1979-),女,江苏淮安人,博士,副教授,2007年于中国香港理工大学获得博士学位,主要从事生物光子学领域的探针开发及生物应用的研究。

E-mail: pengxiaopx@szu.edu.cn



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