

Eu²⁺ 激活的黄橙光荧光粉的制备及发光性能调控

张新新,王舒雅,傅春青,赵婷婷,范丽艳,孙文芝

(鲁东大学 化学与材料科学学院,山东 烟台 264025)

摘要 采用高温固相法制备了一系列黄橙光荧光粉 $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{BO}_3)_x:0.05\text{Eu}^{2+}$ ($\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$, $x=0\sim0.6$) 和 $\text{Sr}_{9-2y}\text{Ca}_y\text{Ba}_y\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:0.05\text{Eu}^{2+}$ ($\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$, $y=0\sim1.0$), 并对其发光性能的调控进行了研究。所得荧光粉可以被蓝光和近紫外光有效激发,并发射黄橙光(450~800 nm)。随着 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 与 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ 共掺浓度的改变,可以调节 Eu^{2+} 发光中心在 Sr31、Sr1 和 Sr32 格位中的选择性占据,从而改变 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱。因此,固定激发波长,改变 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 或 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ 共掺浓度可以实现对 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.2\sim0.6$) 和 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0.25\sim1.0$) 发光颜色的调控。另外, $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 的发光颜色也可以通过改变激发波长来进行调控。此外, $(\text{BO}_3)^{3-}$ 掺杂与 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ 共掺均可以明显提高荧光粉的热稳定性。在 100 °C 下, $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.2\sim0.6$) 和 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0.25\sim1.0$) 样品的发光强度均可达到其各自初始强度的 60% 以上。

关键词 黄橙光; 荧光粉; 发光性能调控; 白光 LED

中图分类号 O611.3

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation and Luminescent Properties Regulation of Eu²⁺-Activated Yellow-Orange Emitting Phosphors

ZHANG Xinxin, WANG Shuya, FU Chunqing,
ZHAO Tingting, FAN Liyan, SUN Wenzhi

(School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264025, China)

Abstract A series of yellow-orange emitting phosphors $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{BO}_3)_x:0.05\text{Eu}^{2+}$ ($\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$, $x=0\sim0.6$) and $\text{Sr}_{9-2y}\text{Ca}_y\text{Ba}_y\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:0.05\text{Eu}^{2+}$ ($\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$, $y=0\sim1.0$) were prepared by high temperature solid state method. And their luminescent properties were studied in detail. The phosphors can be effectively excited by blue light and near-ultraviolet light, and emit yellow-orange emission(450~800 nm). With doping of $(\text{BO}_3)^{3-}$ or $\text{Ca}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$, the selective occupation of Eu^{2+} -emitting centers in Sr31, Sr1 and Sr32 sites can be adjusted. Thus, the emission spectra shape of $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ can be changed. Accordingly, the emission color of $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim0.6$) and $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0.25\sim1.0$) can be regulated by fixing the excitation wavelength and changing the doping concentration of $(\text{BO}_3)^{3-}$ or $\text{Ca}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$. Also, the emission colors of $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:$

收稿日期:2023-02-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51802137);山东省自然科学基金项目(ZR2019BEM010)资助

通讯作者:孙文芝,女,汉族,博士,副教授,研究方向:稀土发光材料, E-mail: sunwenzhi0925@163.com.

Eu^{2+} can also be adjusted by changing the excitation wavelengths. In addition, $(\text{BO}_3)^{3-}$ or $\text{Ca}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ doping can improve the thermal stability of phosphors obviously. When the temperature reaches $100\text{ }^\circ\text{C}$, the luminescence intensities of $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.2\sim 0.6$) and $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0.25\sim 1.0$) can keep more than 60% of their respective initial intensities.

Key words yellow-orange emitting; phosphors; luminescent properties regulation; white LEDs

1 引言

白光 LED 由于其良好的稳定性、高亮度、低能耗、节能、环境友好及使用时间长等优点,在照明和显示等应用中引起广泛关注,并被认为是替代传统荧光灯和白炽灯的下一代光源^[1-4]。目前,主流的商用白光 LED 是通过将 InGaN 蓝色芯片与 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉相结合来实现的^[5]。但通过这种方法获得的白光通常称为“冷白光”,因为发射光谱中缺少红光成分,通常显色指数较差,相关色温较高,从而限制了其在室内照明中的应用^[6,7]。因此,在上述体系中引入可被蓝光激发的红光或黄橙光荧光粉,可以有效改善白光的质量。所以开发可被蓝光激发的宽带黄橙光荧光粉(含有比 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 更多的红光成分)是实现高品质白光的可行性选择之一^[8,9]。此外,全可见光谱发射的白光 LED 的由于其舒适、健康和自然的特性最近受到了广泛的关注^[10]。获得全可见光谱照明的主要方法是将近紫外(n-UV)芯片与三色(红/绿/蓝)荧光粉和青光或橙黄光荧光粉相结合^[11,12]。因此,探索合成可被 n-UV 光有效激发的黄橙光荧光粉对于实现全可见光谱发射是非常重要的。

目前,有两种合成宽发射带黄橙光荧光粉的方案,一种是寻找具有适当发光中心的新型基质材料;另一种是探索新的策略对现有材料的晶体结构进行设计或修正,以获得所需的发射光谱,例如,晶体格位工程方法或通过离子取代策略来调整基质共价性^[13]。

在设计宽发射带荧光粉时,需要选择 5d-4f 允许跃迁的激活剂。 Eu^{2+} 离子是具有宽带发射的激活剂之一,其发光性质高度依赖于其周围的晶体场环境,因为其 5d 轨道处于外层,容易受到局部晶体环境的影响。因此,改变基质的化学组成和晶体结构可以调节和控制 Eu^{2+} 掺杂荧光粉的发光性质,从而开发出用于白光 LED 的高质量宽带发射荧光粉^[6,14,15]。Xia 等人在 $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 固溶体荧光粉中采用化学单元共取代的方法使发射峰从 513 nm 移动到 538 nm^[14]。Yun 等人通过 Na^+ 部分取代 Ba^{2+} 格位将 $\text{Ba}_{8.9-p/2}\text{Na}_p\text{Eu}_{0.1}\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$ 的发光颜色从绿色调节为黄色^[16]。Chong 等人发现 $\text{Ca}_8(\text{Mg},\text{Zn})\text{Ce}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ 中的 Zn^{2+} 取代可以改变其发光性质^[17]。Wang 等人将 Sr^{2+} 引入 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉中的 Ca^{2+} 格位,从而调节其发射峰从 412 nm 移动到 593 nm^[13]。此外,Wu 等人认为通过晶体学格位工程控制 Eu^{2+} 的发光性能是开发高质量白光 LED 荧光粉的有效策略,他们通过用 K^+ 取代 Rb^+ 成功地调控 Eu^{2+} 激活离子的格位选择性占据,从而将 $\text{Rb}_{2-y}\text{K}_y\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 的发射峰从 484 nm 调节至 613 nm^[18]。

此外,基质材料在设计合成荧光粉时也至关重要。白磷钙石结构的磷酸盐因其灵活的晶体结构被广泛研究。由于其晶体场可调、易于制备及在 n-UV 和蓝光区域能量吸收充分,许多发光性质优异的白磷钙石磷酸盐荧光粉已被成功开发^[9,13,19,20]。但据我们所知, $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_{7-x}(\text{BO}_3)_x:0.05\text{Eu}^{2+}$ ($\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$) 和 $\text{Sr}_{9-2y}\text{Ca}_y\text{Ba}_y\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:0.05\text{Eu}^{2+}$ ($\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$) 的光致发光性质尚未报道。因此,我们设计合成了黄橙光发射的 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,其宽带发射光谱范围覆盖 450~800 nm,且这两类荧光粉均可以被 n-UV 和蓝光有效地激发。我们详细研究了它们的相纯度、晶体结构、激发和发射光谱及荧光衰减曲线。此外,我们还对其热稳定性进行了研究。

2 实验部分

2.1 材料与合成

采用高温固相法制备了一系列组成为 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 0.8$) 和 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0\sim 1.0$) 的

橙色荧光粉。制备方法为:将 SrCO₃ (A.R.)、CaCO₃ (A.R.)、BaCO₃ (A.R.)、Mg(OH)₂ · 4MgCO₃ · 6H₂O (A.R.)、H₃BO₃ (A.R.)、NH₄H₂PO₄ (A.R.)和 Eu₂O₃ (99.99%)按化学计量比称重,充分混合、研磨,并将混合物在马弗炉中于 450 °C 下烧结 3 h。冷却到室温后,再将所得材料研磨混合,之后在 1 200~1 250 °C 的还原气氛中烧结 6 h。最后,将所获得的样品研细进行下一步表征。

2.2 材料表征

采用 Bruker D8 X 射线衍射仪(XRD)分析产物的物相结构,扫描范围为 10°~60°,扫描速度为 8 °/min (电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA)。用日立 F-7100 分光光度计,以 150 W 氙灯作为激发源测试发射光谱和激发光谱。采用 Lecroy Wave Runner 6100 数字示波器(1 GHz)测量发光衰减曲线,激发源为可调谐激光器(脉宽=4 ns;栅极=50 ns)。采用 TOSL-3D 热释光光谱仪测试样品发光光谱随温度的变化。

3 结果与讨论

3.1 相纯度和晶体结构

图 1(a)和(b)分别为 SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0.2\sim0.8$) 和 SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0.25\sim1.0$) 样品的 XRD 图谱及标准卡片 Sr₉Fe_{1.5}(PO₄)₇ (JCPDS card No. 51-0427)。可以看出,除 SMPB_{0.8}O:Eu²⁺ 样品的 XRD 图谱存在少许杂峰外,所制备的 SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0.2\sim0.6$) 和 SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0.25\sim1.0$) 样品的衍射峰均可以很好地与标准卡片吻合,说明 SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0.2\sim0.6$) 和 SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0.25\sim1.0$) 均为纯相。(BO₃)³⁻、Ca²⁺、Ba²⁺ 和 Eu²⁺ 离子均已成功掺入基质中,且(BO₃)³⁻、Ca²⁺ 和 Ba²⁺ 离子的不同浓度掺杂并没有引起基质晶体结构的明显变化。

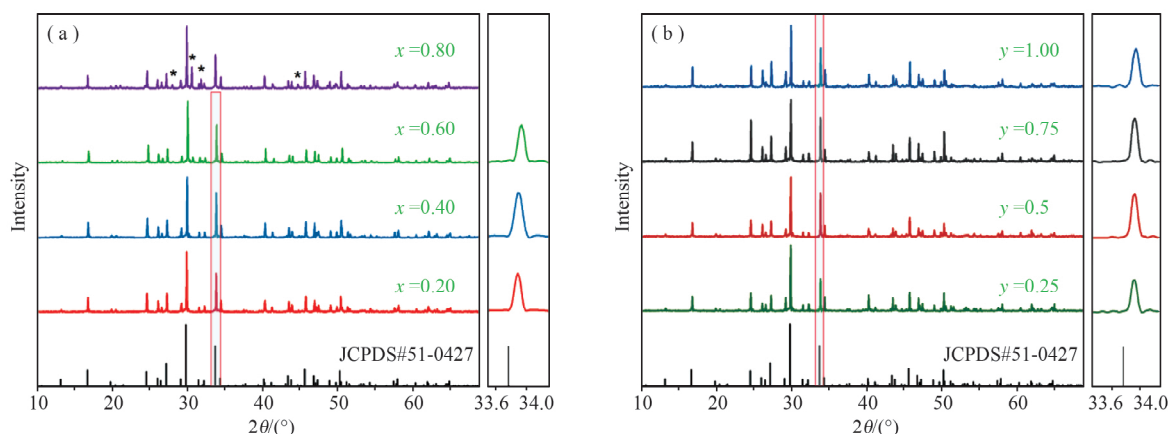


图 1 (a) SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0.2\sim0.8$) 和 (b) SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0.25\sim1.0$) 的 XRD 图谱

据文献报道,Sr₉Fe_{1.5}(PO₄)₇ 属于三方晶系,空间群为 $R\bar{3}m$ ^[21]。在我们之前的报道中,已证明 Sr₉Mg_{1.5}(PO₄)₇ 与 Sr₉Fe_{1.5}(PO₄)₇ 同构^[9]。因此,与 Sr₉Fe_{1.5}(PO₄)₇ 相同,在 Sr₉Mg_{1.5}(PO₄)₇ 中也存在三种 Sr²⁺ 格位(Sr1、Sr31 和 Sr32)、两种 P⁵⁺ 格位(P1 和 P2)和两种 Mg²⁺ 格位(Mg4 和 Mg5)。其中 Mg5 八面体格位被完全占据,而 Mg4 格位仅有 25% 被占据;[P1O₄]四面体在取向上是无序的;Sr1 格位的配位数(CN)为 8,而 Sr31 和 Sr32 格位的 CN 随[P1O₄]的取向变化而变化: Sr31 格位的 CN 为 8 或 9, Sr32 格位的为 6 或 7。不同配位数下 Ca²⁺、Ba²⁺、Sr²⁺ 和 Eu²⁺ 的半径^[22]列于表 1 中。由于相同配位数下 Ca²⁺、Ba²⁺ 和 Eu²⁺ 的半径与 Sr²⁺ 的相近而远远大于 Mg²⁺, 因此我们认为 Eu²⁺、Ca²⁺ 和 Ba²⁺ 均会随机占据三种 Sr²⁺ 格位(Sr1, Sr31 和 Sr32), 因此在样品中会形成三类 Eu²⁺ 发光中心。另一方面,掺杂离子与基质阳离子之间的半径百分比 (D_r) 也可以说明格位占据的可能性。一般来说,当 D_r 的绝对值超过 30% 时,取代无法发生。 D_r 值可通过下式获得^[23,24]

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

式中 R_m 和 R_d 分别是基质阳离子半径和掺杂离子的半径。计算得出的 D_r 值列于表 1 中。 D_r (Ca-Sr)、 D_r

(Ba-Sr)和 D_r (Eu-Sr)的绝对值均小于16%,这进一步验证了上述格位占据的结论。另外,由于 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 与 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 基团性质相近、所带电荷相同,因此掺入的 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 将会随机取代 $(\text{P}1\text{O}_4)^{3-}$ 和 $(\text{P}2\text{O}_4)^{3-}$ 位置,这类取代在其他磷酸盐材料中也有报道^[25,26]。但由于 P^{5+} ($r=0.017\text{ nm}$, $\text{CN}=4$)与 B^{3+} ($r=0.011\text{ nm}$, $\text{CN}=4$)的半径差异较大,当 B^{3+} 的掺杂量大于0.6时,材料中逐渐有杂相产生。从图1(a)的放大图可以看出,随 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 浓度增加,XRD衍射峰向大角度偏移,这是因为半径小的 B^{3+} 离子取代了半径大的 P^{5+} ,进一步说明了 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 的成功掺入。而掺杂 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 离子后,由图1(b)的放大图可以看出XRD衍射峰并没有明显偏移,这是因为 $r(\text{Ba}^{2+}) > r(\text{Sr}^{2+}) > r(\text{Ca}^{2+})$ 。SMPB_xO和SC_yB_yMPO的晶体结构示意图如图2所示。

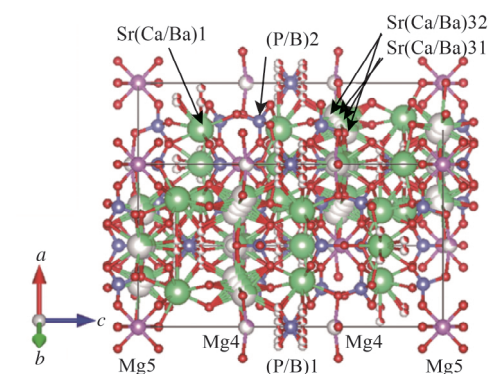


图2 SMPB_xO和SC_yB_yMPO晶体结构示意图

表1 不同配位数下 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Eu^{2+} 和 Sr^{2+} 的离子半径(nm)及 D_r 值

	CN=6	CN=7	CN=8	CN=9
Sr^{2+}	0.118	0.121	0.126	0.131
Ca^{2+}	0.10	0.106	0.112	0.118
Ba^{2+}	0.135	0.138	0.142	0.147
Mg^{2+}	0.072	—	0.089	—
Eu^{2+}	0.117	0.120	0.125	0.130
$D_r(\text{Ca-Sr})$	15.3%	12.4%	11.1%	9.9%
$D_r(\text{Ba-Sr})$	-14.4%	-14.1%	-12.7%	-12.2%
$D_r(\text{Eu-Sr})$	0.85%	0.83%	0.79%	0.76%

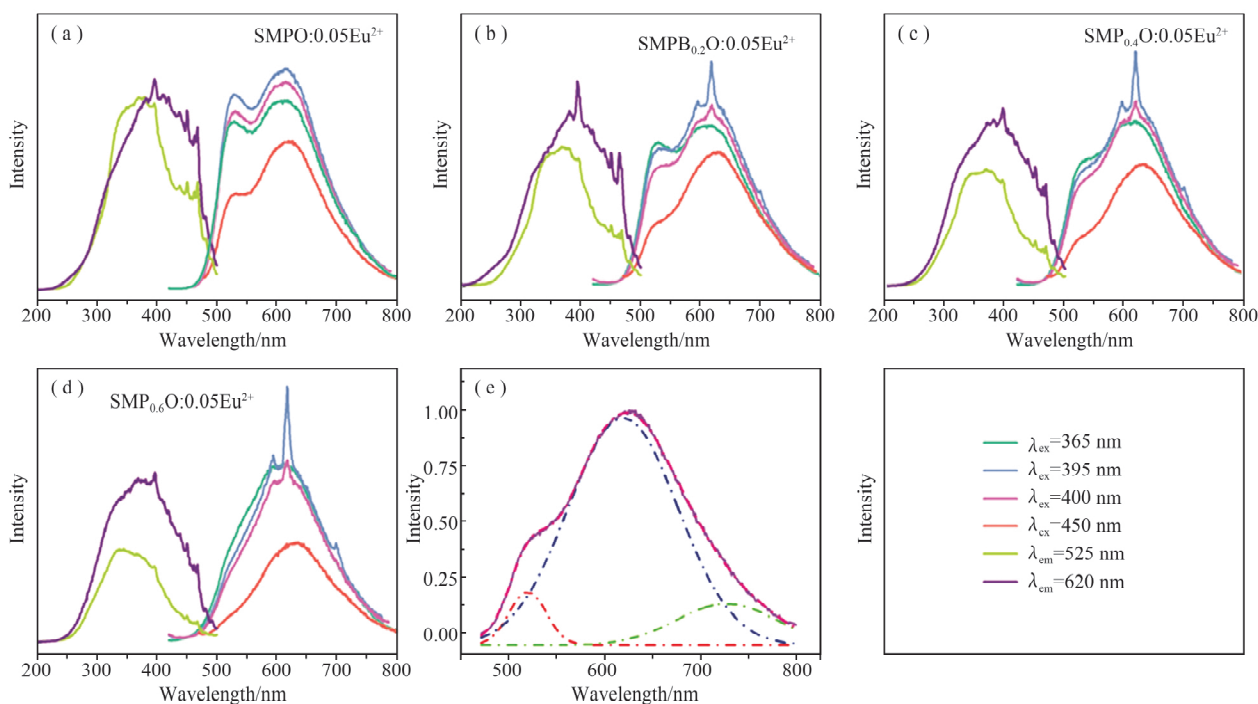


图3 SMPB_xO:Eu²⁺样品的激发和发射光谱(a) $x=0$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.4$;

(d) $x=0.6$; (e) SMPB_{0.2}O:Eu²⁺发射光谱及其高斯分峰

3.2 SMPB_xO:Eu²⁺和SC_yB_yMPO:Eu²⁺的发光性质

图3为SMPB_xO:Eu²⁺样品的激发和发射光谱。很明显,所有SMPB_xO:Eu²⁺样品都能被近紫外光和

蓝光有效激发,并发射出黄橙色光。分别监测 525 nm 和 625 nm 发射峰,SMPB_xO:Eu²⁺ 样品均显示出从 250 nm 到 500 nm 的宽激发带,这来源于 Eu²⁺ 离子的 4f⁷-4f⁶5d¹ 跃迁。且监测 525 nm 和 625 nm 时,所得 SMPB_xO:Eu²⁺ 的激发光谱形状不同,说明 SMPB_xO:Eu²⁺ 的两发射峰来自不同的 Eu²⁺ 发光中心^[27]。与未掺杂(BO₃)³⁻的 SMPO:Eu²⁺ [图 3(a)]相比,随着(BO₃)³⁻掺杂浓度的增加,SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0.2\sim0.6$) 激发光谱的峰形状变化较小,激发光谱的归一化对比图见图 4(e, f)。在 365、395、400 和 450 nm 激发下,SMPB_xO:Eu²⁺ 样品在 450~800 nm 范围内呈现出宽带发射,其发射光谱的两个主峰分别位于 525 nm 和 625 nm 附近,这来源于 Eu²⁺ 的 4f⁶5d¹-4f⁷ 允许跃迁。由图 3(b~d)可知,在不同波长的光激发下,SMPB_xO:Eu²⁺ 样品发射光谱的形状不同,说明 SMPB_xO:Eu²⁺ 样品的发光颜色可以通过改变激发波长来进行调控,这可以从图 5(a~d)中 SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim0.6$) 在不同波长激发下的 CIE 色度图直观地看出,其相应色坐标列于表 2 中;另外,不同波长激发所得发射光谱不同,也进一步证明了在 SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0.2\sim0.6$) 中存在不同的 Eu²⁺ 发光中心。

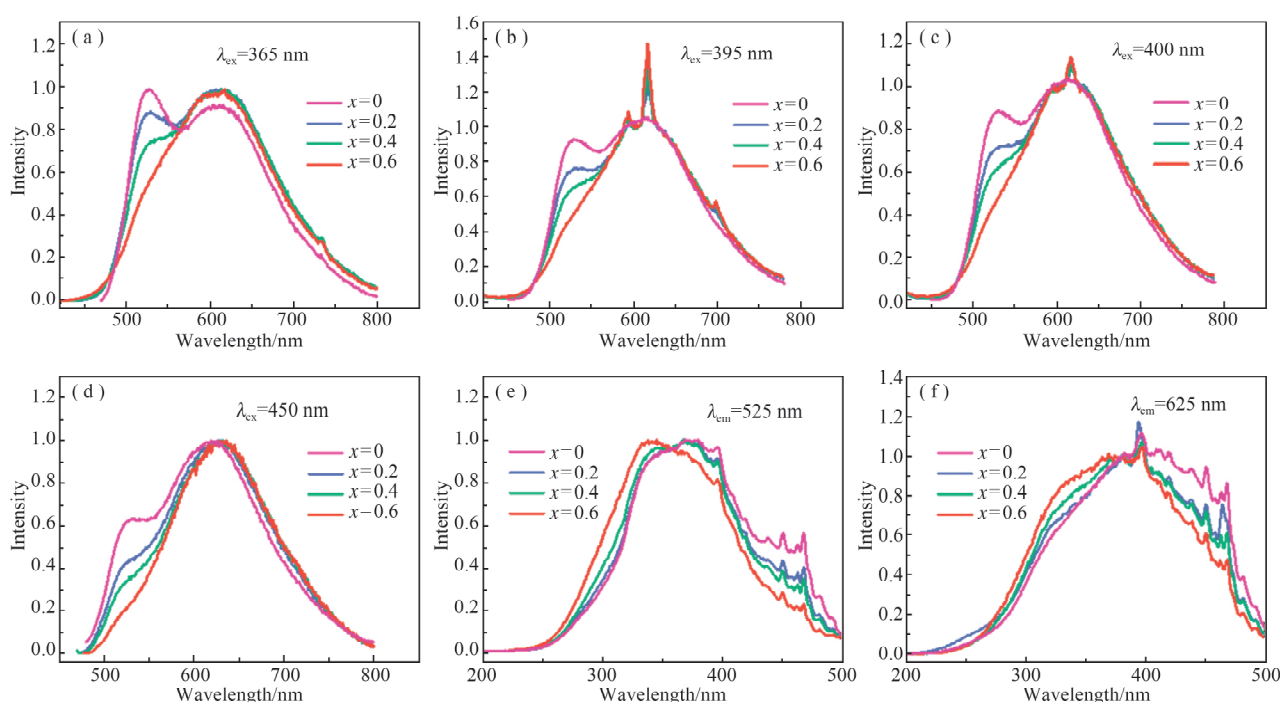


图 4 SMPB_xO:Eu²⁺ 样品的归一化发射光谱(a) $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm;(b) $\lambda_{\text{ex}}=395$ nm;(c) $\lambda_{\text{ex}}=400$ nm;
(d) $\lambda_{\text{ex}}=450$ nm 和激发光谱;(e) $\lambda_{\text{em}}=525$ nm;(f) $\lambda_{\text{em}}=625$ nm

表 2 SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim0.6$)在不同激发波长下的 CIE 色坐标

CIE 色坐标(x, y)	$\lambda_{\text{ex}}=365$ nm	$\lambda_{\text{ex}}=395$ nm	$\lambda_{\text{ex}}=400$ nm	$\lambda_{\text{ex}}=450$ nm
SMPO:Eu ²⁺	(0.449, 0.514)	(0.465, 0.500)	(0.469, 0.497)	(0.492, 0.481)
SMPB _{0.2} O:Eu ²⁺	(0.460, 0.497)	(0.482, 0.487)	(0.481, 0.479)	(0.511, 0.464)
SMPB _{0.4} O:Eu ²⁺	(0.472, 0.487)	(0.489, 0.472)	(0.489, 0.471)	(0.520, 0.455)
SMPB _{0.6} O:Eu ²⁺	(0.486, 0.473)	(0.505, 0.456)	(0.503, 0.457)	(0.535, 0.442)

图 6(a)为 SMPB_{0.4}O:Eu²⁺ 样品在监测 525 nm 和 625 nm 所得的荧光衰减曲线,平均寿命(τ)可以通过(2)式计算^[28,29]

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} \quad (2)$$

由上式可得,在监测 525 nm 和 625 nm 时,SMPB_{0.4}O:Eu²⁺ 中 Eu²⁺ 离子的平均寿命分别为 767.7 ns 和

1 143.2 ns, 寿命不同进一步证明了在 $\text{SMPB}_{0.4}\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 中存在不同的 Eu^{2+} 发光中心。

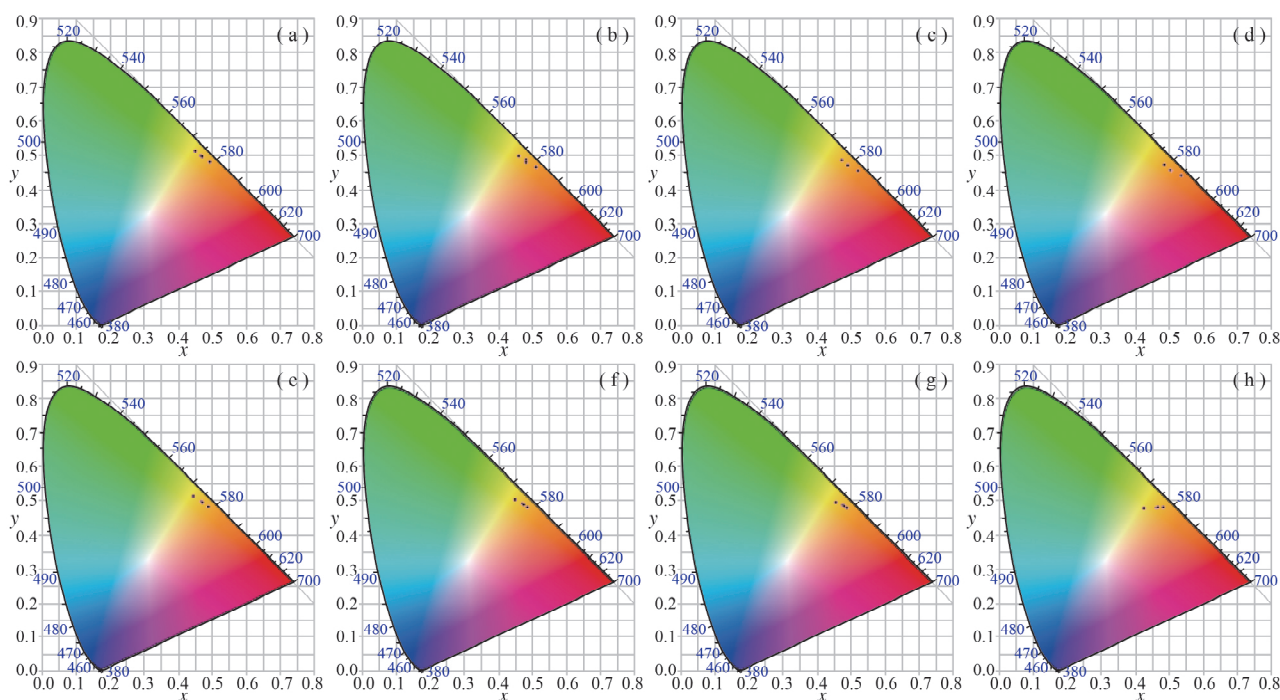


图5 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 在不同波长激发下的 CIE 色度图(a) $x=0$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.4$; (d) $x=0.6$;

$\text{SC}_{0.75}\text{B}_{0.75}\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 在不同波长激发下的 CIE 色度图(e) $y=0.25$; (f) $y=0.50$; (g) $y=0.75$; (h) $y=1.00$

$\text{SMPB}_{0.2}\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 的归一化发射光谱(实线)及其相应的高斯分峰(虚线)($\lambda_{\text{ex}}=450\text{ nm}$)如图 3(e)所示。 $\text{SMPB}_{0.2}\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱可以分解为三个与 $\text{SMPO}:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱类似的高斯峰^[9]。因此可推断,在 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.2\sim0.6$) 中,520、605 和 690 nm 附近的三个发射峰也分别归属于占据 Sr31、Sr1 和 Sr32 格位的 Eu^{2+} 离子的发光。图 4(a~d)给出了 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim0.6$) 在不同激发波长下的归一化发射光谱。当 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 掺入后,在 395 nm 和 400 nm 激发下, $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.2\sim0.6$) 的发射光谱中明显出现位于 593 nm 和 615 nm 的尖峰,这分别源自 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 跃迁^[18]。且随着 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 掺杂量的增加, Eu^{3+} 的发射峰强度增强,这说明尽管样品在还原气氛中合成,但 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 的掺入不利于 Eu^{2+} 的还原。原因可能是 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 的引入致使基质晶格产生的缺陷增多,而缺陷中捕获电子将增加,进而导致 Eu^{3+} 离子无法获得足够的电子被还原为 Eu^{2+} [6,30,31]。

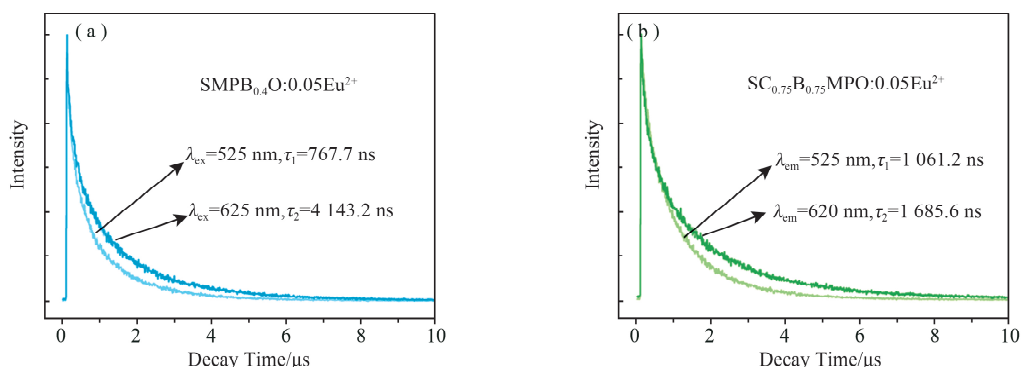


图6 (a) $\text{SMPB}_{0.4}\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 和(b) $\text{SC}_{0.75}\text{B}_{0.75}\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 监测不同发射波长的荧光衰减曲线

从图 4(a~d)可以发现, $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 在 525 nm 处的发射峰强度随着 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 掺杂量的增加而逐渐降低。研究发现,在 $\text{Rb}_{2-y}\text{K}_y\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 中 K^+ 的掺杂浓度升高时,其激发光谱形状几乎不变,但其发射光谱形状随 K^+ 浓度改变而不同,这种现象不是由于晶体场劈裂引起的,而是因为 Eu^{2+} 发光中心选择性占据不同的基质阳离子格位^[18]。监测 525 nm 和 625 nm 所得 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim0.6$) 的归一化激发光谱

如图4(e, f)所示。随(BO₃)³⁻掺杂量改变, SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0.2\sim0.6$) 激发光谱的形状变化很小, 而其发射光谱中 525 nm 发射峰逐渐减小。因此, SMPB_xO:Eu²⁺ 发射光谱的变化归因于随(BO₃)³⁻掺杂量增加, Eu²⁺ 发光中心选择性占据 Sr1 和 Sr32 格位, 而在 Sr31 格位的占据逐渐减少。SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim0.6$) 在 365、395、400 和 450 nm 激发下的 CIE 色度图如图7(a~d)所示。可以看出, 固定激发波长时, 改变(BO₃)³⁻的掺杂量也可以调控 SMPB_xO:Eu²⁺ 的发光颜色。

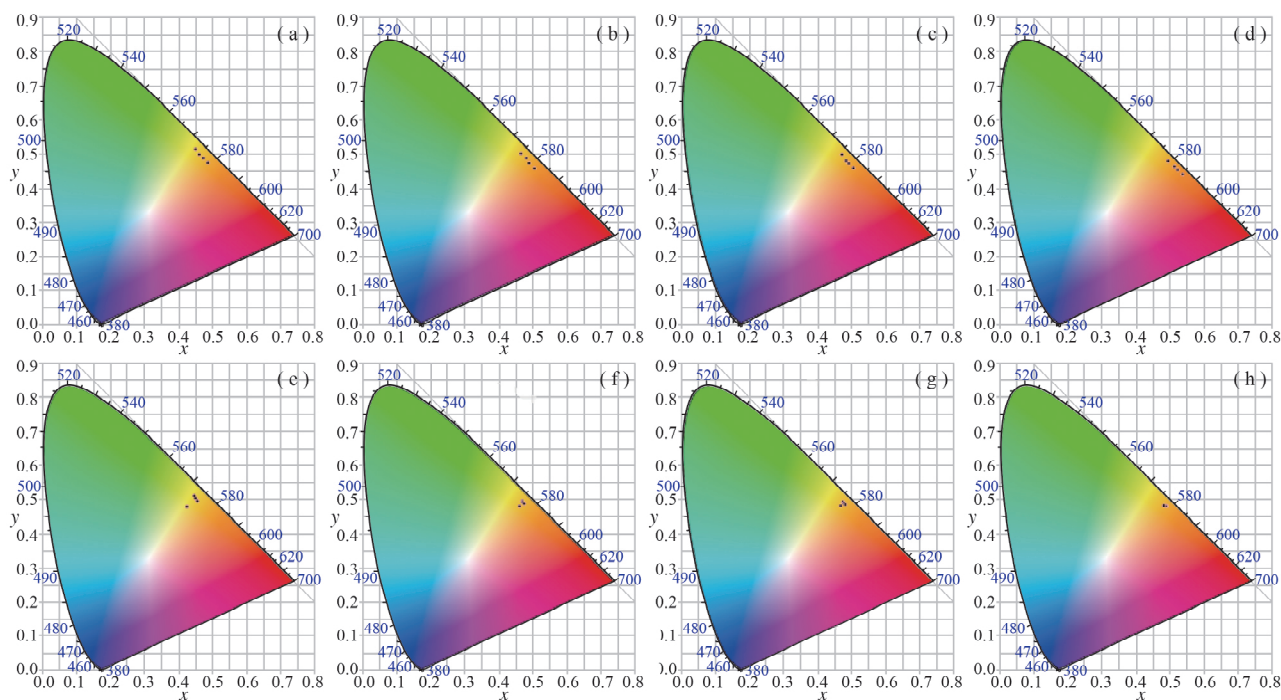


图7 SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim0.6$) 在(a) 365 nm、(b) 395 nm、(c) 400 nm 和(d) 450 nm 激发下的 CIE 色度图;
SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0.25\sim1.0$) 在(e) 330 nm、(f) 395 nm、(g) 400 nm 和(h) 450 nm 激发下的 CIE 色度图

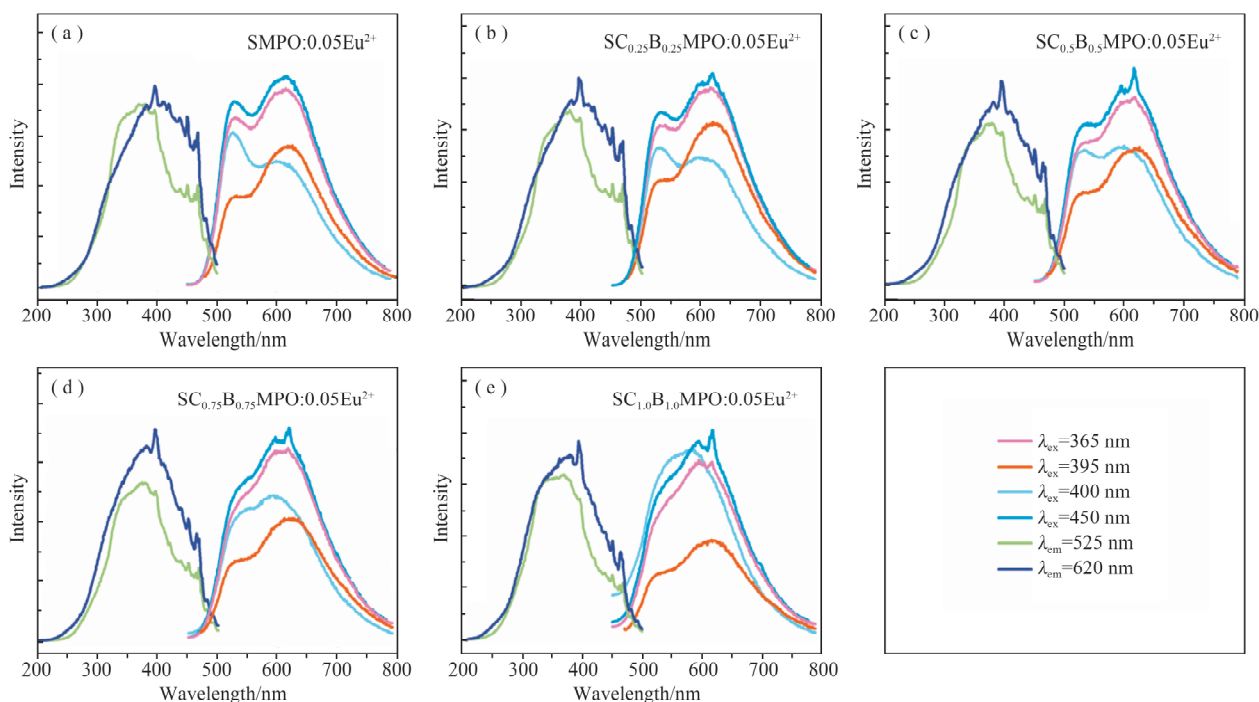


图8 SC_yB_yMPO:Eu²⁺ 样品的激发和发射光谱(a) $y=0$; (b) $y=0.25$; (c) $y=0.5$; (d) $y=0.75$; (e) $y=1.00$

图8为 SC_yB_yMPO:Eu²⁺ 的激发和发射光谱。所有样品都可以被近紫外光和蓝光有效激发, 并发出橙黄光。分别监测 525 nm 和 620 nm, SC_yB_yMPO:Eu²⁺ 样品都显示出从 250 nm 到 500 nm 的宽激发带, 源于

Eu^{2+} 离子的 $4f^7-4f^65d^1$ 跃迁。且对于同一样品而言,监测 525 nm 和 620 nm,所得激发光谱的形状不同,说明 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 的两发射带源自不同的 Eu^{2+} 发光中心^[31]。在 330、395、400 和 450 nm 的激发下, $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 均显示出 450~800 nm 的宽发射带,峰值分别为 525 nm 和 620 nm,这归因于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1-4f^7$ 允许跃迁^[9]。由图 8(b~e)可看出,对于同一样品,在不同波长的光激发下,所获得的发射谱图均不同,这进一步表明 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 中也存在不同的 Eu^{2+} 发光中心,这也说明 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 样品的发光颜色可以通过改变激发波长来进行调控,这可以由图 5(e~h) $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0.25\sim1.0$) 在不同波长激发下的 CIE 色度图直观地看出,相应色坐标列于表 3 中。监测 525 nm 和 620 nm 所得的 $\text{SC}_{0.75}\text{B}_{0.75}\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 的荧光衰减曲线如图 6(b)所示。根据公式(2),计算得到在监测 525 nm 和 620 nm 时, $\text{SC}_{0.75}\text{B}_{0.75}\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 中 Eu^{2+} 离子的平均寿命分别为 1 061.2 ns 和 1 685.6 ns。监测 525 nm 和 620 nm 时寿命不同,进一步证明了 $\text{SC}_{0.75}\text{B}_{0.75}\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 中也存在不同的 Eu^{2+} 发光中心。

表 3 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0\sim1.0$) 在不同激发波长下的 CIE 色坐标

CIE 色坐标(x, y)	$\lambda_{\text{ex}}=330\text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}}=450\text{ nm}$
SMPO: Eu^{2+}	(0.449, 0.514)	(0.465, 0.500)	(0.469, 0.497)	(0.492, 0.481)
$\text{SC}_{0.25}\text{B}_{0.25}\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$	(0.445, 0.514)	(0.469, 0.497)	(0.472, 0.495)	(0.490, 0.482)
$\text{SC}_{0.50}\text{B}_{0.50}\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$	(0.450, 0.506)	(0.471, 0.493)	(0.475, 0.491)	(0.485, 0.483)
$\text{SC}_{0.75}\text{B}_{0.75}\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$	(0.455, 0.497)	(0.475, 0.489)	(0.479, 0.487)	(0.487, 0.481)
$\text{SC}_{1.0}\text{B}_{1.0}\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$	(0.424, 0.480)	(0.461, 0.482)	(0.466, 0.483)	(0.482, 0.483)

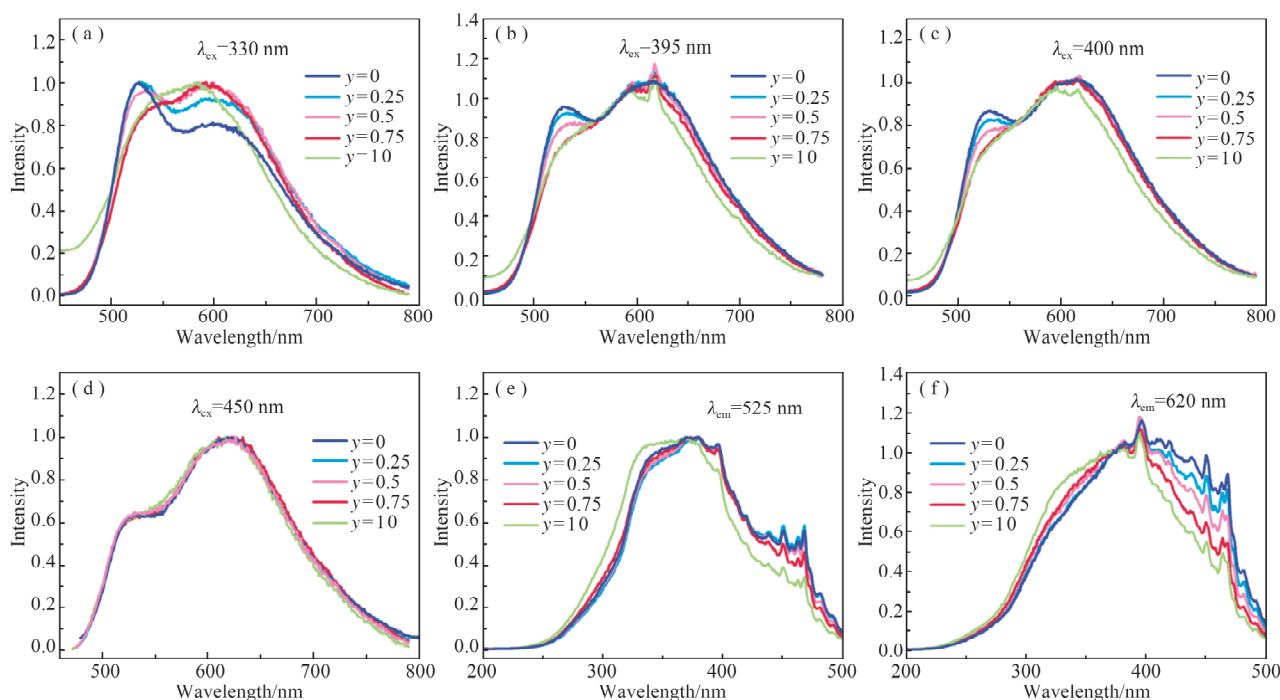


图 9 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0\sim1.0$) 样品的归一化发射光谱 (a) $\lambda_{\text{ex}}=330\text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$; (c) $\lambda_{\text{ex}}=400\text{ nm}$; (d) $\lambda_{\text{ex}}=450\text{ nm}$ 和激发光谱; (e) $\lambda_{\text{em}}=525\text{ nm}$; (f) $\lambda_{\text{em}}=620\text{ nm}$

$\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 的归一化激发和发射光谱如图 9(a~f)所示。与无 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ 掺杂的 SMPO: Eu^{2+} 光谱对比,发现 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0.25\sim1.0$) 的激发光谱形状差异较小,见图 9;在 450 nm 激发下其发射光谱形状基本一致,见图 9(d);但在 330、395 和 400 nm 激发下其发射光谱存在差异[图 9(a~c)],说明 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 离子的共掺也可以调节 Eu^{2+} 发光中心在 Sr31、Sr1 和 Sr32 格位中的选择性占据,从而改变其发射光谱形状。因此,在 365、395 或 400 nm 激发下,改变 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 离子的掺杂量可以实现对 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0.25\sim1.0$) 发光颜色的调控,其 CIE 色度图如图 7(e~f)所示,相应色坐标列于表 3 中。当 Ca^{2+} 和

Ba²⁺共掺后,在395 nm和400 nm激发下,SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0.25\sim 1.0$)的发射光谱中在593 nm和615 nm处的尖峰,分别来源Eu³⁺的⁵D₀-⁷F₁和⁵D₀-⁷F₂跃迁^[18],这说明Ca²⁺和Ba²⁺的掺入也不利于Eu²⁺的还原^[6,30,31]。也是因为Ca²⁺或Ba²⁺的引入使晶格中缺陷增多,而缺陷中捕获电子将增加,使Eu³⁺离子得不到足够的电子以还原为Eu²⁺。综合对比SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim 0.6$)和SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0.25\sim 1.0$)的发射光谱发现,(BO₃)³⁻的掺杂比Ca²⁺和Ba²⁺共掺对于抑制Eu³⁺的还原更明显。

3.3 SMPB_xO:Eu²⁺和SC_yB_yMPO:Eu²⁺材料的热稳定性

热稳定性是荧光粉的重要指标之一,我们分别测量了SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim 0.6$)和SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0.25\sim 1.0$)在不同温度下的发射光谱,如图10所示。图11(a, b)分别给出了SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim 0.6$)和SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0\sim 1.0$)的发射强度随温度的变化曲线。由于热猝灭效应,SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim 0.6$)和SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0\sim 1.0$)的发光强度均随温度升高而降低。有趣的是,(BO₃)³⁻的掺杂与Ca²⁺和Ba²⁺的共掺都可以明显提高荧光粉的热稳定性。在实验研究范围内,SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim 0.6$)的热稳定性随着(BO₃)³⁻浓度的增加而增加,SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0\sim 1.0$)的热稳定性随着Ca²⁺和Ba²⁺共掺浓度的增加而增强。因此,SMPB_{0.6}O:Eu²⁺样品和SC_{1.0}B_{1.0}MPO:Eu²⁺样品分别表现出最佳的热稳定性。SMPB_xO:Eu²⁺和SC_yB_yMPO:Eu²⁺在100℃时的发光强度(I_{100})随(BO₃)³⁻或Ca²⁺-Ba²⁺掺杂量的曲线关系如图11(c)所示。可以看出,当Ca²⁺和Ba²⁺的共掺量小于0.75时,SMPB_xO:Eu²⁺的热稳定性优于SC_yB_yMPO:Eu²⁺,而当Ca²⁺和Ba²⁺的共掺量达到1.0时,SC_{1.0}B_{1.0}MPO:Eu²⁺的热稳定性高于SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim 0.6$)。且当温度达到100℃时,SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0.2\sim 0.6$)和SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0.25\sim 1.0$)样品的发光强度均可达到其各自初始强度的60%以上。我们认为(BO₃)³⁻的掺杂能提高材料热稳定性的原因可能是原料H₃BO₃在样品烧结过程中起到助溶剂的作用,所以会使得SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim 0.6$)材料的结晶性增强,进而提高其热稳定性。而Ca²⁺和Ba²⁺共掺能提高材料热稳定性的原因可能是在该材料中,Ca²⁺和Ba²⁺掺杂量较大,因此会影响基质的晶体能带结构,改变带隙大小,进而影响材料的热稳定性。Ca²⁺和Ba²⁺的共掺提高荧光粉热稳定性的具体机制值得在未来的工作中进一步探索。

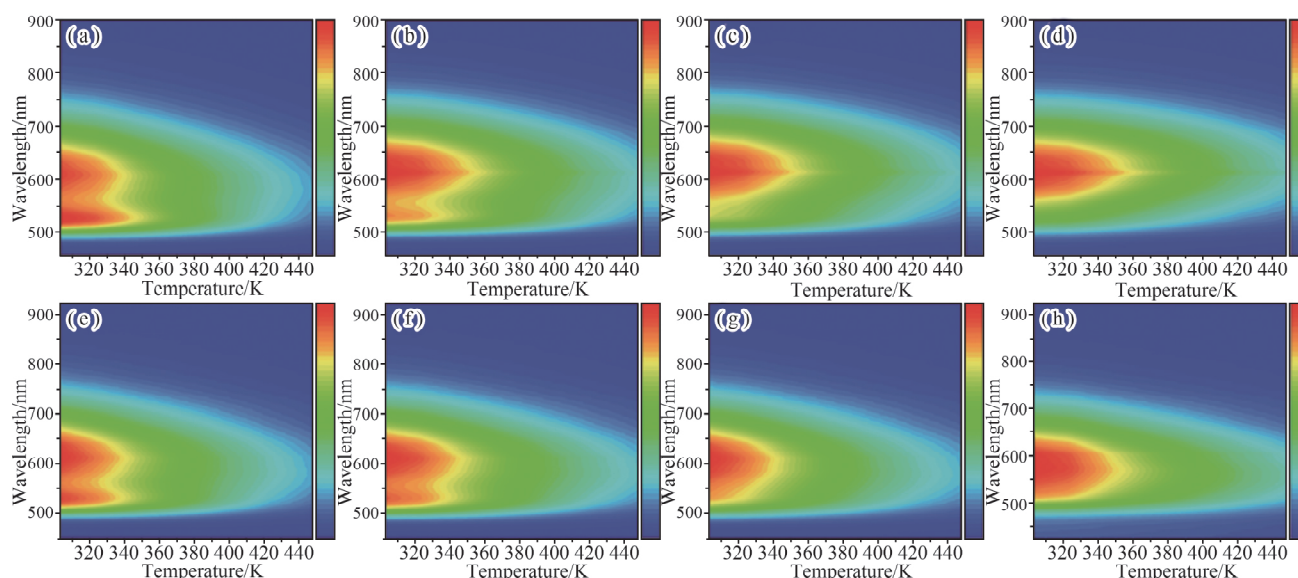


图10 SMPB_xO:Eu²⁺ [(a) $x=0$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.4$; (d) $x=0.6$]和SC_yB_yMPO:Eu²⁺ [(e) $y=0.25$; (f) $y=0.50$; (g) $y=0.75$; (h) $y=1.00$]在不同温度下(300~448 K)的发射光谱

4 结论

制备并研究了黄橙光荧光粉SMPB_xO:Eu²⁺ ($x=0\sim 0.6$)和SC_yB_yMPO:Eu²⁺ ($y=0.25\sim 1.0$),其可以有效地被蓝光和近紫外光激发,并发射宽发射带(450~800 nm)黄橙光。随着(BO₃)³⁻的掺杂与Ca²⁺-Ba²⁺

共掺浓度的增加,可以调节 Eu^{2+} 发光中心在 $\text{Sr}31$ 、 $\text{Sr}1$ 和 $\text{Sr}32$ 格位中的选择性占据,从而改变 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱形状。因此,固定激发波长,改变 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 或 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ 共掺浓度可以实现对 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim0.6$) 和 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0.25\sim1.0$) 发光颜色的调控。而且 $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ 样品的发光颜色也可以通过改变激发波长来进行调控。此外, $(\text{BO}_3)^{3-}$ 的掺杂与 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ 共掺均可以明显提高荧光粉的热稳定性。当温度达到 100°C 时, $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.2\sim0.6$) 和 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0.25\sim1.0$) 样品的发光强度均可以达到其各自初始强度的 60% 以上。

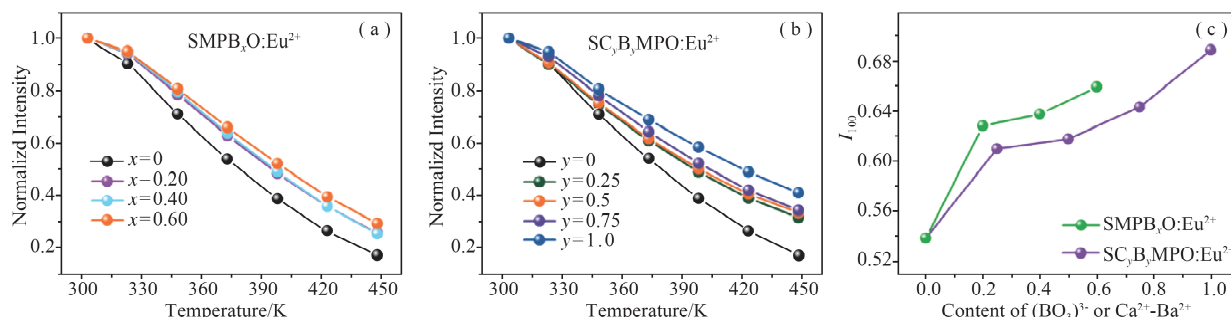


图 11 (a) $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim0.6$) 和 (b) $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0\sim1.0$) 的发光强度随温度变化关系;
(c) $\text{SMPB}_x\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim0.6$) 和 $\text{SC}_y\text{B}_y\text{MPO}:\text{Eu}^{2+}$ ($y=0\sim1.0$) 在 100°C 时的
发光强度随 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 或 $\text{Ca}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ 含量的变化

参 考 文 献

- [1] 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]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2010, 71(1): 1-34.
- [2] SUN W, FAN L, ZHANG X, et al. Design of Eu^{2+} -activated broadband orange-emitting phosphors with excellent luminescent performance for warm WLEDs[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(4): 2443-2454.
- [3] 李金锋, 李宝慧, 刘学霞, 等. 红色荧光粉 $\text{Sr}_9\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ 的制备及发光性质研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2018, 31(3): 24-30.
- [4] 赵丹, 刘稳, 邓玲, 等. 黄色荧光粉 $\text{LiBa}_2\text{Ga}(\text{P}_2\text{O}_7)_2:\text{Dy}^{3+}$ 的制备及其性能的研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2022, 35(1): 78-83.
- [5] 毛旂旋, 胡珊珊. 基于 $\text{Tb}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ 能量传递的荧光粉多色发光性能的研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(3): 51-56.
- [6] YU L, YAN H, FAN Y, et al. Cation vacancy repair for the enhancement of orange-yellow luminescence in $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5-x}\text{K}_x(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphors[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(40): 10723-10729.
- [7] TANG W J, ZHANG F. Effect of codoping Ce^{3+} on the luminescence properties of $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ orange-yellow phosphor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(8): 4632-4639.
- [8] LIU D, YUN X, DANG P, et al. Yellow/orange-emitting $\text{ABZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}; \text{B}=\text{Ba}, \text{Sr}$) phosphors: optical temperature sensing and white light-emitting diode applications[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(7): 3065-3077.
- [9] SUN W, JIA Y, PANG R, et al. $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$: A novel broadband orange-yellow-emitting phosphor for blue light-excited warm white LEDs[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(45): 25219-25226.
- [10] ZHANG D, ZHANG X, ZHENG B, et al. Li^+ ion induced full visible emission in single Eu^{2+} -doped white emitting phosphor: Eu^{2+} site preference analysis, luminescence properties, and WLED applications[J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(19): 2100337.
- [11] ZHU Y, FU L, WU D, et al. A cyan-emitting phosphor $\text{Ca}_3\text{SiO}_4(\text{Cl}, \text{Br})_2:\text{Eu}^{2+}$ with high efficiency and good thermal stability for full-visible-spectrum LED lighting[J]. Journal of Luminescence, 2021, 232: 117854.
- [12] DANG P, LI G, YUN X, et al. Thermally stable and highly efficient red-emitting Eu^{3+} -doped $\text{Cs}_3\text{GdGe}_3\text{O}_9$ phosphors for WLEDs: non-concentration quenching and negative thermal expansion[J]. Light: Science & Applications, 2021, 10(1): 29.
- [13] CAO Y, WANG X, DING J, et al. Constructing a single-white-light emission by finely modulating the occupancy of luminescence centers in europium-doped $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7$ for WLEDs[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(28): 9576-9584.
- [14] XIA Z, MA C, MOLOKKEEV M S, et al. Chemical unit cosubstitution and tuning of photoluminescence in the $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(39): 12494-12497.

- [15] CHEN M, XIA Z, MOLOKEEV M S, et al. Tuning of photoluminescence and local structures of substituted cations in $x\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2-(1-x)\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphors[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(3): 1430-1438.
- [16] YUN H, AN Y, PARK S. Influences of substituting Na^+ ions in Eu^{2+} , Mn^{2+} doped $\text{Ba}_9\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$ phosphors[J]. *Displays*, 2017, 50: 1-6.
- [17] CHONG D, WANJUN T. Crystal structure, energy transfer and tunable luminescence of $\text{Ca}_8(\text{Mg},\text{Zn})\text{Ce}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ solid solution phosphor[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 194: 359-365.
- [18] WU D, SHI C, ZHOU J, et al. Full-visible-spectrum lighting enabled by site-selective occupation in the high efficient and thermal stable $(\text{Rb},\text{K})_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ solid-solution phosphors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133062.
- [19] JI H, HUANG Z, XIA Z, et al. New yellow-emitting whitlockite-type structure $\text{Sr}_{1.75}\text{Ca}_{1.25}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for near-UV pumped white light-emitting devices[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(10): 5129-5135.
- [20] HUANG C, CHEN Y, CHEN T, et al. Near UV-pumped yellow-emitting $\text{Sr}_8\text{MgSc}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white-light LEDs with excellent color rendering index[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(15): 5645-5649.
- [21] BELIK A A, LAZORYAK B I, POKHOLOK K V, et al. Synthesis and characterization of new strontium iron(II) phosphates, $\text{SrFe}_2(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Sr}_9\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 162(1): 113-121.
- [22] SHANNON R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): 751-767.
- [23] PIRES A M, DAVOLOS M R. Luminescence of europium(III) and manganese(II) in barium and zinc orthosilicate[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(1): 21-27.
- [24] PENG M, PEI Z, HONG G, et al. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}$ prepared in air and the luminescence of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13(5): 1202-1205.
- [25] DAI P-P, LI C, ZHANG X-T, et al. A single Eu^{2+} -activated high-color-rendering oxychloride white-light phosphor for white-light-emitting diodes[J]. *Light: Science & Applications*, 2016, 5(2): e16024-e16024.
- [26] XIE G, SI J, LI G, et al. Environment-dependent Eu^{2+} -activated $\text{Ba}_3\text{CaK}(\text{PO}_4)_3$ toward white-light emission by chemical cosubstitution of the $(\text{BO}_3)^{3-}$ anion group[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(37): 14845-14856.
- [27] DANG P, LI G, LIANG S, et al. Multichannel photoluminescence tuning in Eu-doped apatite phosphors via coexisting cation substitution, energy transfer and valence mixing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(20): 5975-5987.
- [28] JIAO M, SUN W, WANG Y, et al. Luminescence property improvement and controllable color regulation of a novel Bi^{3+} doped $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ green phosphor through charge compensation engineering and energy transfer[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(45): 25886-25895.
- [29] DEXTER D, SCHULMAN J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1954, 22(6): 1063-1070.
- [30] DING S, TANG W J, XIE G Y, et al. Synthesis and photoluminescence tuning of $(\text{Sr},\text{Ln})_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7$ phosphors by $\text{Ln}(\text{Ln}=\text{Y},\text{La},\text{Gd},\text{Lu})$ substitution[J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 224: 117331.
- [31] DANG P, LIU D, LI G, et al. Mixing the valence control of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ and energy transfer construction of $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ in the solid solution $(1-x)\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-x\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ for multichannel photoluminescence tuning[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(10): 2837-2849.

(责任编辑:蒲锡鹏)