

文章编号 1672-6634(2023)03-0074-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022090015

高热稳定性橙红色荧光粉 $\text{BaLaLiTeO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 的制备及其光致发光性能

王博昊, 赵丹

(河南理工大学 化学化工学院, 河南 焦作 454000)

摘要 采用高温固相法合成了一系列 Sm^{3+} 浓度(x)掺杂的 $\text{BaLaLiTeO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 橙红色荧光粉, 并对样品的晶体结构、发光性能、衰减寿命及热稳定性进行探究。数据结果显示 $\text{BaLaLiTeO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉属于双层钙钛矿结构, 其晶系类型为四方晶系(空间群: $I4/m$)。在 404 nm 的近紫外光照射下, 发射光谱于 550~680 nm 呈现出一个三峰发射。 Sm^{3+} 的最佳掺杂量为 0.09, 超过此值后, 受到偶级与偶级相互作用的影响, 样品出现显著的荧光猝灭现象。荧光寿命随着 Sm^{3+} 掺杂浓度的不断增加而降低, 这主要是由非辐射跃迁的概率大幅度提高造成的。由于热猝灭效应, 荧光强度会随着温度的不断升高而降低, 但 150 °C 时的发射光谱积分强度仍能达到 25 °C 时的 82.8%。另外, 样品活化能为 $\Delta E=0.312\ 57\ \text{eV}$, 证明其具有良好的热稳定性。因此 $\text{BaLaLiTeO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 可作为橙红色荧光粉在发光领域有潜在的应用价值。

关键词 高温固相法; Sm^{3+} ; 热稳定性

中图分类号 TN312.8

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Synthesis and Photoluminescence Properties of a New Orange-Red Phosphor $\text{BaLaLiTeO}_6:\text{Sm}^{3+}$ with High Thermal Stability

WANG Bohao, ZHAO Dan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract A series of orange-red phosphors $\text{BaLaLiTeO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ with different Sm^{3+} concentration(x) was synthesized and their crystal structure, photoluminescence properties, lifetime and thermal stability were studied. The results show that it features double-perovskite structure with tetragonal space group $I4/m$. Under 404 nm excitation, $\text{BaLaLiTeO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ can emit three peaks in the range of 550~680 nm. The optimized concentration of Sm^{3+} is 0.09. When x is over than 0.09, the concentration quenching happens due to the dipole-dipole interaction. The luminescent lifetime will be steadily reduced due the increasing probability of non-radiative transition. The luminescent intensity will be gradually reduced due to temperature quenching effect, but it remains 82.8% of the intensity of that at 25 °C at 150 °C. Moreover, the activation energy is $\Delta E=0.312\ 57\ \text{eV}$, which demonstrates that $\text{BaLaLiTeO}_6:\text{Sm}^{3+}$ is of high thermal stability. Consequently, $\text{BaLaLiTeO}_6:\text{Sm}^{3+}$ has potential application value in the field of luminescent material

收稿日期: 2022-09-27

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22075070)资助

通讯作者: 赵丹, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 晶态固体材料, E-mail: iamzd@hpu.edu.cn.

as an orange-red phosphor.

Key words high temperature solid state reaction; Sm^{3+} ; thermal stability

1 引言

迄今为止,白光二极管具有亮度高、节能环保、低污染、热稳定性好、使用寿命长等优点,其在固体照明和屏幕显示领域受到了广泛关注。荧光粉作为LED芯片中的核心部件,能对器件的发光照明能力产生决定性的影响^[1-4]。当下,市场上生产白光LED的一种流行方法是将蓝色LED芯片与黄色荧光粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 结合,从而实现白光发射^[5]。这虽然是一种有效的方式,但是由于其相关色温较高,显色指数较差,光谱中缺少红色组成部分等多种原因,最后导致了实际应用的效果不佳^[6,7]。作为替代方案,将涂膜在近紫外LED芯片上的红、绿、蓝三色荧光粉进行耦合的方法也有不错的效果。但这种方案虽简单方便,却缺少红色荧光粉,因此使得耦合效率不高,发光效果不佳^[8-10]。所以,要想发展和完善白光LED的生产技术,合成高效、稳定、发光效果好的红色与橙红色荧光粉将是首要难题。

Sm^{3+} 在稀土离子中是一种优秀的激活剂,其拥有丰富多变的能级,能够在不同的能级跃迁中稳定地发射出红光或者橙红光,是一种性能优异的红色橙红色荧光粉的激活剂^[11-14]。它的发光潜能已经在各个发光材料中被证实,也已经在照明、显示、光催化等领域广泛使用^[15]。2018年,Shi等人采用了传统的高温固相法合成了 $\text{SrLaMgTaO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 红色荧光粉,并测出其最优激发和发射波长分别为310和650 nm。发射光谱在400~675 nm的范围上有一个多峰宽频发射带。当 Sm^{3+} 离子的掺杂摩尔浓度超过0.07时,出现浓度猝灭效应^[16]。2022年,Wang利用固相法合成掺杂了 Sm^{3+} 的 LaBMoO_6 荧光粉,并对其形貌结构、元素组成、发光性能、热稳定性等特性进行表征,发现样品的最优发射位于647 nm处,发橙红光,热稳定性也较好^[17]。这些研究证明 Sm^{3+} 是一种非常有商业潜力的红色荧光粉激活剂。

双层钙钛矿型化合物由于其优良的物理化学性质,在近些年经常被当作稀土离子的基质来进行研究。 BaLaLiTeO_6 作为该类化合物的一员,在与稀土离子相结合时,也同样具有一定的优势^[18]。在本文中,研究了 BaLaLiTeO_6 掺杂 Sm^{3+} 离子后的发光性能与热稳定性,为红色荧光粉的开发和完善提供了新的思路。

2 实验

2.1 样品制备

以购自国药化学试剂有限公司的 BaCO_3 (纯度99.99%)、 La_2O_3 (纯度99.99%)、 Li_2CO_3 (纯度99.99%)、 TeO_2 (纯度99.99%)、 Sm_2O_3 (纯度99.99%)为原料,利用高温固相反应法,合成制备了 $\text{BaLaLiTeO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15$)系列橙红色荧光粉。根据化学计量比,精确地称量各原料,然后把原料放入玛瑙研钵中充分研磨混合,在此过程中,加入适量酒精混匀。接着,将研磨充分的样品放入马弗炉中,在1000℃下煅烧6 h。最后,待样品冷却至室温后,即可得到最终样品。

2.2 样品测试

通过X射线衍射仪(XRD, Smart Lab 9 KW, 日本理学株式会社)进行物相结构分析。XRD测量的 2θ 的范围、扫描速度和步长分别为 $5^\circ\sim 80^\circ$ 、 $5^\circ/\text{min}$ 和 0.02° 。使用爱丁堡仪器FLS1000荧光光谱仪测试样品的稳态和瞬态荧光光谱。以500 W 氙灯为光源进行稳态荧光测试,步长为1 nm,积分时间为0.2 s。利用闪烁氙灯,采用时间相关单光子计数技术研究了样品的瞬态荧光光谱。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图1(a)为 $\text{BaLaLiTeO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的XRD衍射图谱。根据Amrithakrishnan教授等人的文献, BaLaLiTeO_6 具有 $I4/m$ 空间群的四方晶系的晶体结构,如图2,其晶格常数 $a=0.568\ 2(1)$ nm, $c=0.803\ 6(4)$ nm,

$V=0.259\ 4(2)\ \text{nm}^3$, $Z=2$ ^[19]。从图 1 中可以看出所合成样品的 XRD 图谱与标准卡之间稍稍存在着差异,制作合成的样品在 30° 附近存在微小的杂峰,说明样品中存在微量杂相。而除此之外,不同掺杂浓度的 XRD 衍射峰均与 BaLaLiTeO_6 标准卡片相匹配。图 1(b) 为 $\text{BaLaLiTeO}_6:0.07\text{Sm}^{3+}$ 的 Rietveld 拟合图谱,其中,全谱因子 $R_p=9.14\%$, 加权全谱因子 $R_{wp}=15.0\%$, $\chi^2=2.20$ 。所得精修数据表明此实验样品属于空间群为 $I4/m$ 的四方晶系双层钙钛矿结构。由查询可知 Ba^{2+} 、 La^{3+} 、 Li^+ 、 Te^{6+} 、 Sm^{3+} 的离子半径分别为 $0.142\ \text{nm}$ (八配位)、 $0.116\ \text{nm}$ (八配位)、 $0.076\ \text{nm}$ (六配位)、 $0.056\ \text{nm}$ (六配位)、 $0.108\ \text{nm}$ (八配位)。由于 La^{3+} 和 Sm^{3+} 的化合价与配位数相等,且离子半径较为接近,因此可以判定掺杂进入的 Sm^{3+} 取代了原物质中的 La^{3+} 并进入了它的晶格位,产生了发光的可能^[20]。由于 Sm^{3+} 的离子半径小于 La^{3+} ,随着 Sm^{3+} 含量的不断增加,晶胞参数应不断减小。根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta=n\lambda$,由于 Sm^{3+} 的离子半径较小,使得面间距(d)减小,最后导致 XRD 衍射峰向高角度移动,这一点可以从 XRD 衍射图中观察到此现象。

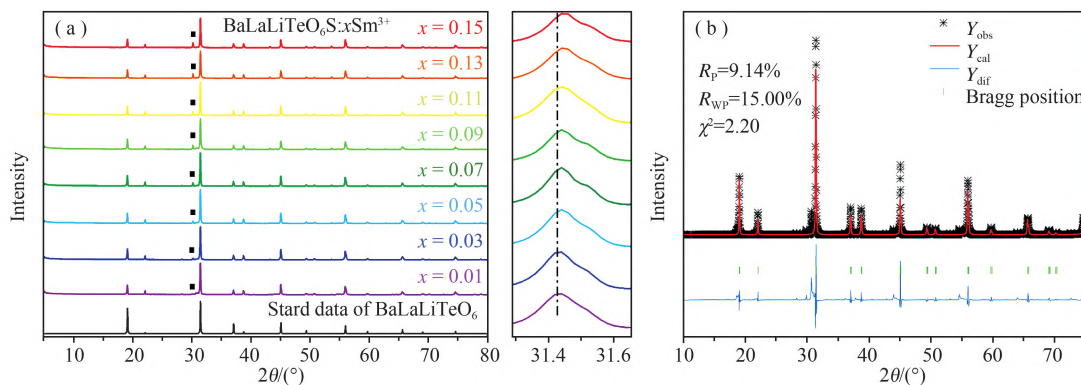


图 1 $\text{BaLaLiTeO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 的(a) XRD 图谱和(b) Rietveld 图谱

表 1 为 $\text{BaLaLiTeO}_6:0.07\text{Sm}^{3+}$ 的 Rietveld 精修参数,可以看出晶胞参数基本保持不变。原因可能是晶胞体积收缩程度太小、XRD 的分辨能力较低、Rietveld 精修结果存在偏差,因此表 1 中精修结果无法反映出晶胞大小的变化。

3.2 激发与发射光谱

图 3 是 $\text{BaLaLiTeO}_6:0.09\text{Sm}^{3+}$ 的激发发射光谱。由图可知样品的最优激发波长在 $404\ \text{nm}$ 处,最优发射波长在 $642\ \text{nm}$ 处。在 $355\sim 510\ \text{nm}$ 范围内的激发光谱是由 6 个吸收峰组成的,分别是通过 $^6\text{H}_{5/2}\rightarrow^4\text{D}_{3/2}$ ($364\ \text{nm}$)、 $^6\text{H}_{5/2}\rightarrow^6\text{P}_{7/2}$ ($378\ \text{nm}$)、 $^6\text{H}_{5/2}\rightarrow^6\text{P}_{3/2}$ ($404\ \text{nm}$)、 $^6\text{H}_{5/2}\rightarrow^6\text{P}_{5/2}$ ($418\ \text{nm}$)、 $^6\text{H}_{5/2}\rightarrow^4\text{G}_{9/2}$ ($440\ \text{nm}$)、 $^6\text{H}_{5/2}\rightarrow^4\text{I}_{9/2}$ ($468\ \text{nm}$) 的跃迁而产生的。而在 $550\sim 680\ \text{nm}$ 之间的发射光谱则存在着 3 个主要发射峰,分别位于 562 、 596 和 $642\ \text{nm}$ 附近,分别对应着 $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{7/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{9/2}$ 的能级跃迁。由图 3 可以看出最优发射峰位于 $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{9/2}$ ($642\ \text{nm}$) 处。根据宇称选择定则,此时的掺入的 Sm^{3+} 主要占据了非对称性格位,并且其发射光以电偶极跃迁($^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{9/2}$)所发出的橙红光为主^[21]。

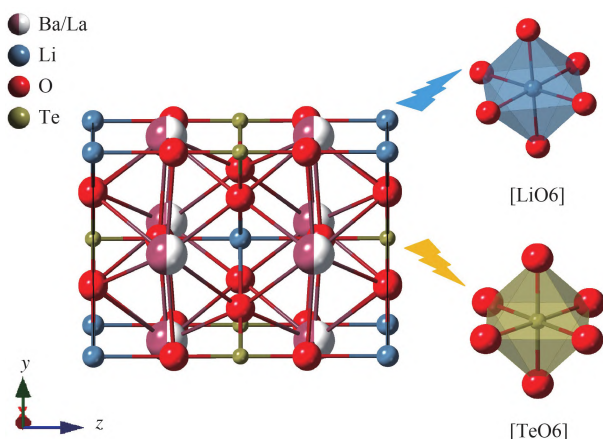


图 2 BaLaLiTeO_6 晶体结构图

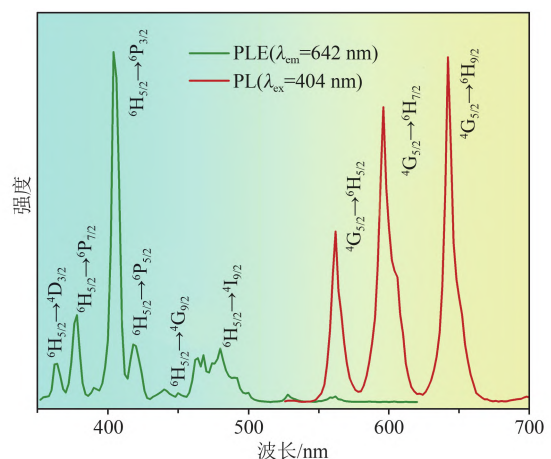


图 3 $\text{BaLaLiTeO}_6:0.09\text{Sm}^{3+}$ 的激发发射光谱图

表1 BaLaLiTeO₆:0.07Sm³⁺ 荧光粉的 Rietveld 精修参数

参数	BaLaLiTeO ₆	BaLaLiTeO ₆ :0.01Sm ³⁺	BaLaLiTeO ₆ :0.03Sm ³⁺	BaLaLiTeO ₆ :0.05Sm ³⁺
晶系	四方	四方	四方	四方
空间群	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	<i>I</i> 4/ <i>m</i>
<i>a</i> / nm	0.568 2(1)	0.568 4(30)	0.568 3(863)	0.568 3(644)
<i>b</i> / nm	0.568 2(1)	0.568 4(30)	0.568 3(863)	0.568 3(644)
<i>c</i> / nm	0.803 6(4)	0.804(914)	0.803 9(793)	0.803 7(52)
$\alpha=\beta=\gamma$ /(°)	90	90	90	90
<i>V</i> / nm ³	0.259 4(2)	0.259 7(87)	0.259 7(36)	0.259 6(27)
2 θ interval	-	5°~80°	5°~80°	5°~80°
<i>R</i> _{wp}	-	14.79%	13.70%	13.78%
<i>R</i> _p	-	9.39%	9.43%	8.95%
χ^2	-	2.22	1.842	1.864

参数	BaLaLiTeO ₆ :0.07Sm ³⁺	BaLaLiTeO ₆ :0.09Sm ³⁺	BaLaLiTeO ₆ :0.11Sm ³⁺	BaLaLiTeO ₆ :0.13Sm ³⁺
晶系	四方	四方	四方	四方
空间群	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	<i>I</i> 4/ <i>m</i>
<i>a</i> / nm	0.568 4(230)	0.568 4(386)	0.568 4(556)	0.568 3(289)
<i>b</i> / nm	0.568 4(230)	0.568 4(386)	0.568 4(556)	0.568 3(289)
<i>c</i> / nm	0.803 6(972)	0.803 8(957)	0.803 8(347)	0.803 9(85)
$\alpha=\beta=\gamma$ /(°)	90	90	90	90
<i>V</i> / nm ³	0.259 6(78)	0.259 7(16)	0.259 7(53)	0.259 6(61)
2 θ interval	5°~80°	5°~80°	5°~80°	5°~80°
<i>R</i> _{wp}	15.0%	15.32%	15.07%	16.4%
<i>R</i> _p	9.14%	8.86%	8.25%	8.84%
χ^2	2.20	2.29	2.22	2.65

图4(a)为不同Sm³⁺掺杂浓度下的BaLaLiTeO₆荧光粉的发射图谱。由图可知,当离子掺杂浓度为0.09时,发光强度达到最大,随着浓度的再次升高,荧光粉的发光效率反而迅速减弱,出现浓度猝灭。出现浓度猝灭效应通常是由于活化剂之间的非辐射能量转移引发的。随着掺杂的Sm³⁺离子浓度不断增加,每个离子之间的平均距离开始减小,离子间非辐射能量跃迁的概率增大。一般来说,非辐射跃迁有以下可能的途径:能量再吸收、活化剂之间的交换相互作用和电多极交互作用,而不同的途径主要是由Sm³⁺之间的不同距离来决定的。为了解释BaLaLiTeO₆:*x*Sm³⁺中的这一点,可以使用公式来计算临界距离

$$R = \sqrt[3]{2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)}, \quad (1)$$

式中*V*为BaLaLiTeO₆主体的晶胞体积(0.259 678 nm³),*x_c*为优化后的临界浓度(*x_c*=0.09),*N*为单位胞体阳离子位点数(2),经计算得*R_c*=0.883 nm。因为临界距离*R_c*的值超过0.5 nm很多,可以基本认定,电多级相互作用是造成浓度猝灭过程的主要原因,交换相互作用的影响不大。此外,电多级交互作用可以通过方程来确定

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

式中*I*代表着当前浓度的荧光发射强度,*x*代表了当前Sm³⁺的浓度,*k*与 β 均为常数,而最终的 θ 则决定了

电多级相互作用的类型, $\theta=3, 6, 8, 10$ 时分别表示了最近邻离子间偶级与偶级、偶级与四级、四级与四级的电多级相互作用种类^[22]。通过简化, 上述方程又可以转化为方程

$$\lg\left(\frac{I}{x}\right) = K - \frac{\theta}{3} \lg x. \quad (3)$$

如图 4(b), 对 $\lg(I/x)$ 与 $\lg(x)$ 进行线性拟合, 最后可计算出 θ 的值约为 6.7, 接近于 6, 这说明 Sm^{3+} 浓度的猝灭主要是由偶级与偶级相互作用所引起的。

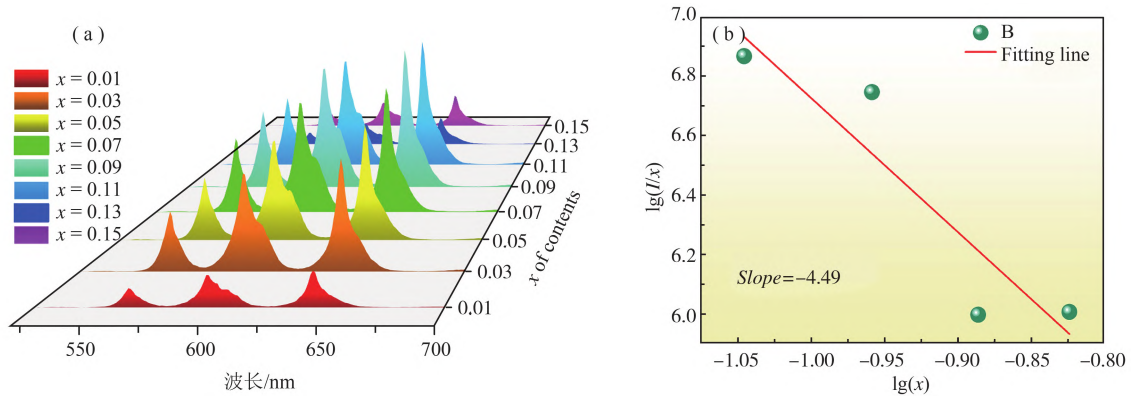


图 4 BaLaLiTeO₆:xSm³⁺ 荧光粉的(a) 发射光谱图和(b) $\lg(I/x)$ 与 $\lg(x)$ 的关系图

3.3 荧光寿命分析

图 5(a)展示了 BaLaLiTeO₆:xSm³⁺ 系列样品的寿命衰减曲线图。在 404 nm 的激发光照射下所有衰减曲线都可以用双曲线方程来拟合

$$I_{(t)} = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + I_0, \quad (4)$$

式中 $I_{(t)}$ 表示衰变曲线的归一化强度, A_1, A_2 均是常数, t 代表着时间, 而 τ_1, τ_2 则表示发光寿命^[23]。通过上述公式拟合后, 我们可由公式(5)计算出样品的平均衰减寿命

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}. \quad (5)$$

经计算可得, 当 Sm^{3+} 浓度在 0.01、0.03、0.05、0.07、0.09、0.11、0.13 和 0.15 时, 平均荧光寿命分别为 1.291 9、1.105 5、1.056 5、0.795 8、0.754 5、0.739 9、0.664 8 和 0.381 3 ms, 从数值上来看, 随着 Sm^{3+} 浓度的增加, 荧光寿命整体上在不断减小。而各个 Sm 离子间距离的缩短使得非辐射跃迁的概率不断增加, 导致了荧光粉的荧光寿命不断减小^[24]。

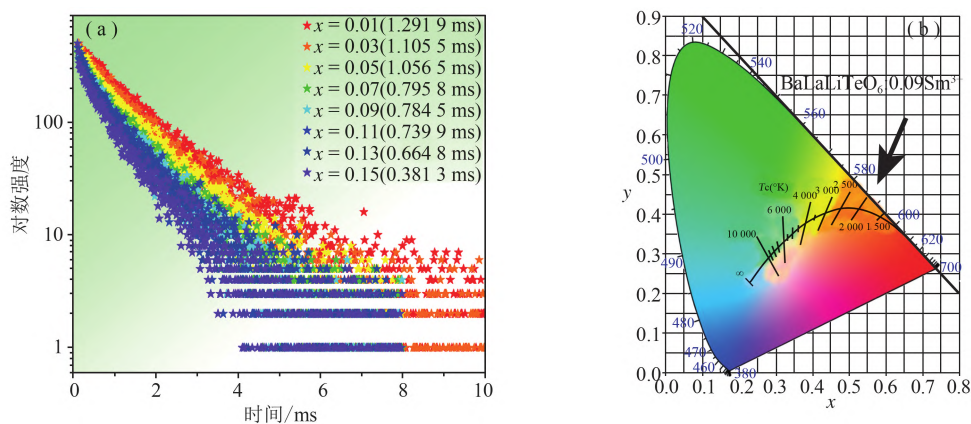


图 5 (a) BaLaLiTeO₆:xSm³⁺ 荧光粉的荧光寿命图和(b)不同温度下的 CIE 色坐标图谱

除此之外, 在图 5(b)上还可以观察到随着温度的不断上升, 根据国际照明委员会(Commission Internationale de l'Eclairage, CIE)定义的色坐标和颜色也发生了变化。在常温(25 ℃)下, BaLaLiTeO₆:0.09Sm³⁺ 的 CIE 色坐标为(0.581 8, 0.417 3), 位于橙红色区域, 与标准红光色坐标(0.667, 0.333)较为接近; 在 25 ℃至

300 °C 的升温过程中,颜色由橙红色向橙黄色转移,出现了向蓝色区域转移的趋势;最终在 300 °C 时,色坐标变为(0.559 1,0.439 3)。我们认为出现这种现象的原因在于,随着温度的不断升高,晶胞体积不断增大,晶格发生膨胀,而晶体场不断变弱,晶体场分裂能不断降低,两者之间成反比,最终导致发射光谱的蓝移。同时,温度升高引起谱线蓝移的现象也出现在 $\text{Ca}_2\text{Y}_{1-y}\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Ce}^{3+}$ [25], $\text{Rb}_x\text{K}_{2-x}\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ [26] 和 $\text{Y}_3\text{Al}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [27] 中。

3.4 热稳定性分析

图 6(a)为 $\text{BaLaLiTeO}_6:0.09\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉在不同温度下的发射光谱。在图中可以看出,荧光粉的发光强度随着实验温度的不断升高而降低,这是热猝灭效应造成的。图 6(b)为 $\text{BaLaLiTeO}_6:0.09\text{Sm}^{3+}$ 在不同温度下的寿命衰减曲线,当温度从 25 °C 升高到 300 °C 时,样品的拟合寿命也由 0.754 5 ms 减小了 0.035 2 ms。造成这种现象的主要原因为荧光的热猝灭。而荧光的热猝灭也主要是由电荷迁移所引起的非辐射跃迁的增加和 Sm^{3+} 激发态总体数的减少所导致的。如图 6(d)所示,两条抛物线分别表示了 Sm^{3+} 的基态 $^4\text{G}_{5/2}$ 能级和激发态 $^6\text{H}_{9/2}$ 能级。基态 $^4\text{G}_{5/2}$ 能级的电子可以被激发并进行非辐射跃迁到更高的 $^6\text{H}_{9/2}$ 能级。如果处于 $^6\text{H}_{9/2}$ 能级的电子通过辐射方式返回基态,可以观察到红光发射(642 nm)。然而,在高温下,一些被激发的电子会通过吸收额外的振动能量 ΔE 达到高点(P),即 $^4\text{G}_{5/2}$ 能级和 $^6\text{H}_{9/2}$ 能级的交点。这些电子将很容易通过非辐射弛豫回到基态,这将耗散相当多的能量[28]。在上述的能量转移过程中,热活化能 ΔE 起着至关重要的作用,我们可以通过公式来评价其热稳定性[29]

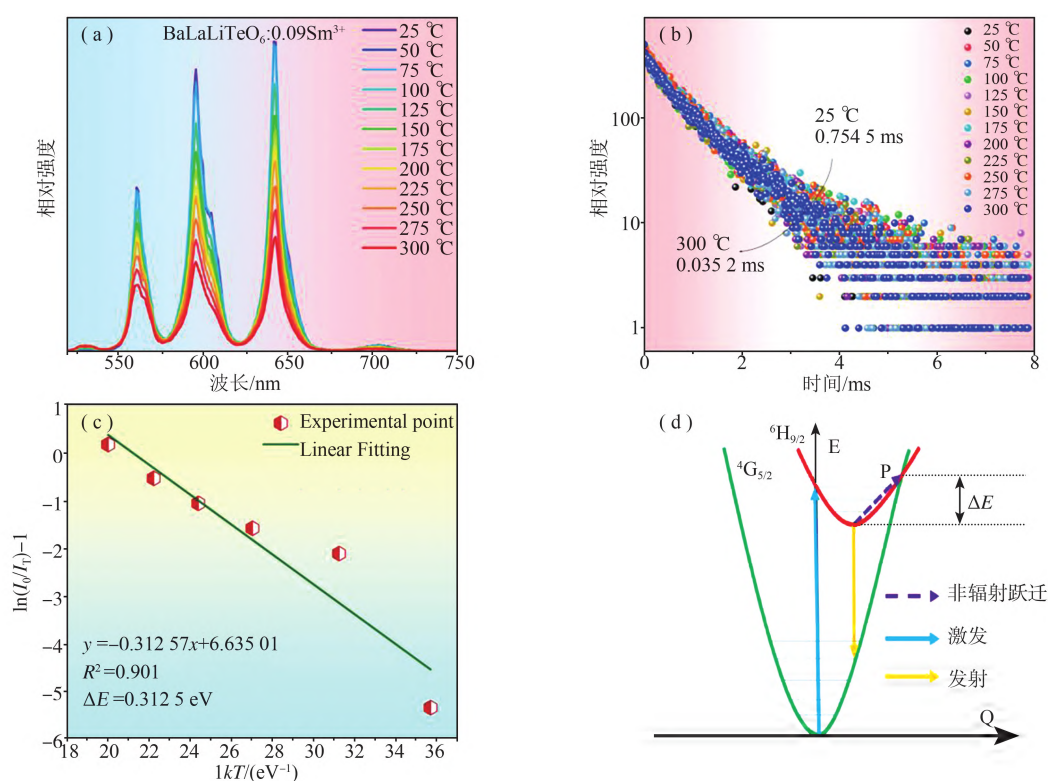


图 6 不同温度下 $\text{BaLaLiTeO}_6:0.09\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的(a)发射光谱图和(b)寿命衰减曲线;(c) $\text{BaLaLiTeO}_6:0.09\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的热猝灭活化能;(d) $\text{BaLaLiTeO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的电荷迁移示意图

$$I_T = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)}, \quad (6)$$

式中 I_0 为常温下的荧光发射强度, I_T 为选定温度(T)下的发射强度, A 为常数, k 为玻尔兹曼常数($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$), ΔE 为活化能。如图 6(c), 经过拟合计算, $\Delta E = 0.31257 \text{ eV}$, 在 150 °C 时发射光谱积分强度约为 25 °C 时的 82.8%, 因此我们认为 $\text{BaLaLiTeO}_6:0.09\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉具有良好的热稳定性。

4 结论

综上所述,利用高温固相法合成了系列浓度的新型橙红色荧光粉 $\text{BaLaLiTeO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15$),并对其晶体结构、荧光特性、热稳定性进行分析表征。通过对 XRD 及精修图谱分析,可以得出样品归属于四方晶系,为双层钙钛矿结构。掺杂进入的 Sm^{3+} 主要占据了基底中 La^{3+} 的晶格位。在 404 nm 的近紫外光激发下,发射光谱呈现出一个分别在 562、596 和 642 nm 的三峰红色发射带。 Sm^{3+} 的最佳掺杂浓度为 0.09。当掺杂浓度高于此值时,会出现由偶级与偶级相互作用引起的浓度猝灭效应。采用了随温度变化的发射光谱和寿命衰减曲线来评价了 $\text{BaLaLiTeO}_6:0.09\text{Sm}^{3+}$ 的热稳定性,样品的热猝灭活化能 $\Delta E = 0.312\ 57\ \text{eV}$,且它在 150 °C 的积分强度仍为 25 °C 时的 82.8%,这两点证明了其具有良好的热稳定性,是有商用价值的荧光粉。

参 考 文 献

- [1] JAMALAIAH B C, KIM I. Greenish-yellow emitting $\text{CdS}:\text{Sm}^{3+}$ nanoparticles: structural and optical analysis[J]. *Ceramic International*, 2021, 47(8): 10950-10957.
- [2] LI G, CHEN W, WANG Y H, et al. Electronic structure, photoluminescence and phosphorescence properties in $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5:\text{Sm}^{3+}$ [J]. *Dyes Pigments*, 2018, 157: 259-266.
- [3] OUERTANI G, FERHI M, Horchani-Naifer K, et al. Effect of Sm^{3+} concentration and excitation wavelength on spectroscopic properties of $\text{GdPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 885: 161178.
- [4] RIMPONGPISARN T, WATTANATHANA W, SUKTHAVORN K, et al. Novel luminescent $\text{PLA}/\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$ composite filaments for 3D printing application[J]. *Materials Letters*, 2019, 237: 270-273.
- [5] HUERTA E F, SORIANO-ROMERO O, MEZA-ROCHA A N, et al. Lithium-aluminum-zinc phosphate glasses activated with Sm^{3+} , $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ for reddish-orange and white light generation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 846: 156332.
- [6] DUAN Y Y Y, LI X P, SHEN R S, et al. Luminescence and optical properties of sodium germanate glasses doped with Sm^{3+} ions[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 153: 111905.
- [7] KHAN W U, ZHOU L, LIANG Q Y, et al. Luminescence enhancement and energy transfers of Ce^{3+} and Sm^{3+} in CaSrSiO_4 phosphor[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2018, 6(28): 7612-7618.
- [8] MA C L, WANG X Y, GAN Z X, et al. Photoluminescence and optical temperature sensing in Sm^{3+} -doped $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ lead-free ceramics[J]. *Ceramic International*, 2019, 45(1): 588-594.
- [9] PANDEY P K, CHAUHAN V, DIXIT P, et al. Role of Na^+ co-doping in luminescence enhancement of $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ nanophosphors[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 150: 106915.
- [10] TIAN X N, DOU H J, WU L Y. Non-contact thermometry with dual-activator luminescence of $\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}:\text{YNbO}_4$ phosphor[J]. *Ceramic International*, 2020, 46(8): 10641-10646.
- [11] DIVYA J, SHIVARAMU N, ROOS W, et al. Synthesis, surface and photoluminescence properties of Sm^{3+} doped $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157221.
- [12] UMEHARA T, HAGIWARA M, FUJIHARA S. Synthesis of hollow and aggregated $\text{CeO}_2:\text{Sm}^{3+}$ microspheres and their redox-responsive luminescence[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 787: 1074-1081.
- [13] WANG T, BIAN W J, ZHOU D C, et al. Red long lasting phosphorescence in $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}:\text{Sm}^{3+}$ via persistent energy transfer from the host to Sm^{3+} [J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 74: 151-155.
- [14] ZHANG L X, MENG Q Y, SUN W J, et al. Temperature-sensing characteristics of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors[J]. *Ceramic International*, 2021, 47(1): 670-676.
- [15] KALIMUTHU K R, BABU S M, KALIMUTHU V. Synthesis and photoluminescence properties of Sm^{3+} doped $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ phosphors with high color purity[J]. *Optical Materials*, 2020, 102: 109804.
- [16] SHI H J, MAO H Q, ZHU L. Tunable luminescence of $\text{SrLaMgTaO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphors due to energy transfer from TaO_6 group to Sm^{3+} ion[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2018, 29(13): 10885-10889.
- [17] HU S S, LU S, HONG Y, et al. A novel orange-emitting $\text{LaBMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphor[J]. *Ceramic International*, 2022, 48(2): 2082-2091.
- [18] LIU W, ZHAO D, ZHANG R J, et al. A new series of long wavelength red phosphors $\text{BaLaLiTe}_{1-x}\text{O}_6:x\text{Mn}^{4+}$ for plant cultivation LED [J]. *Ceramic International*, 2022, 48(8): 10895-10901.

- [19] 平兆艳.双钙钛矿结构 $\text{BaLaLiTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的光谱与 LED 封装特性[J].发光学报,2019,40(4): 432-439.
- [20] 张鑫,崔瑞瑞,袁高峰,等.橙红色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{GdNbO}_6:\text{Sm}^{3+},\text{Na}^+$ 的制备及发光性能[J].人工晶体学报,2021,50: 2262-2268.
- [21] 游潘丽. $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的制备与性能研究[J].光学学报,2015,35(5): 1-7.
- [22] 张王曦月,周琦,周恒为,等.近紫外激发 $\text{GdZnTiO}_6:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ 红色荧光粉的制备及荧光性能[J].人工晶体学报,2021,50: 2269-2275+2331.
- [23] KRIEKE G,ANTUZEVICS A,SMITS K,et al.Enhancement of persistent luminescence in $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ [J].Optical Materials,2021,113: 110842.
- [24] ZHAO D,ZHANG S R,FAN Y P,et al.Two-site occupancy induced a broad-band emission in phosphor $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ for white-light-emitting diode applications[J].ACS Sustainable Chemistry Engineering,2020,8(51): 18992-19002.
- [25] WANG Y C,DING J Y,ZHOU X F,et al.Promotion of efficiency and thermal stability by restraining dynamic energy migration based on the highly symmetric rigid structure in the n-UV excitation green emission garnet phosphors[J].Chemical Engineering Journal,2020,381: 122528.
- [26] KANG Z Y,WANG S C,SETO T,et al.A highly efficient Eu^{2+} excited phosphor with luminescence tunable in visible range and its applications for plant growth[J].Advanced Optical Materials,2021,9(22): 2101173.
- [27] XIANG R,LIANG X,XI Q,et al.A chromaticity-tunable white LED by screen-printing red phosphor coating on PiG plates[J].Ceramic International,2016,42: 19276-19282.
- [28] ZHU S Y,ZHAO D,DAI S J,et al.Thermal stability and self-reduction of a new red phosphor $\text{NaMg}(\text{PO}_3)_3:\text{Mn}^{2+}$ [J].CrystEngComm,2022,24: 2966-2975.
- [29] 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.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 73 页)

- [43] TIAN K J,HU L,DONG Y P,et al.Application of black phosphorus nanosheets modified electrode for electrochemical determination of ascorbic acid[J].Russian Journal of Electrochemistry,2019,55(12): 1221-1228.
- [44] CAI J,SUN B,LI W,et al.Novel nanomaterial of porous graphene functionalized black phosphorus as electrochemical sensor platform for bisphenol A detection[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2019,835: 1-9.
- [45] LIU H,SHI Y,WANG T.Black phosphorus-carbon nanotube gas sensor for detection of dimethyl methylphosphonate[J].Materials Letters,2021,293: 129728.
- [46] SONG Z,MA Y,YE J.Preparation of stable black phosphorus nanosheets and their electrochemical catalytic study[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2020,856: 113595.
- [47] RAMALINGAM S,CHAND R,SINGH C B,et al.Phosphorene-gold nanocomposite based microfluidic aptasensor for the detection of okadaic acid[J].Biosensors and Bioelectronics,2019,135: 14-21.
- [48] JIAN L,FU H,ZHAO L,et al.A novel enzyme-free biosensor for hydrogen peroxide based on black phosphorus@Au-Ag nanohybrids[J].ChemistrySelect,2022,7(14): e202200894.
- [49] LI Q,CEN Y,HUANG J,et al.Zinc oxide-black phosphorus composites for ultrasensitive nitrogen dioxide sensing[J].Nanoscale Horizons,2018,3(5): 525-531.
- [50] ZHAO Y,ZHUGE Z,TANG Y H,et al.Synthesis of a CuNP/chitosan/black phosphorus nanocomposite for non-enzymatic hydrogen peroxide sensing[J].Analyst,2020,145(22): 7260-7266.

(责任编辑:蒲锡鹏)