

BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ 可调白光发光材料的制备和性能研究

游潘丽¹ 胡日博²

(¹ 西昌学院工程技术学院, 四川 西昌 615013)
(² 昆明理工大学机电学院, 云南 昆明 650093)

摘要 通过高温固相反应在空气中制备了 BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ 发光材料, 利用粉末 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)、荧光光谱(PL)对合成的样品进行表征。研究表明, 在 393 nm 激发光激发下, BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ 材料同时表现出 Eu²⁺ 和 Eu³⁺ 的发射光谱; 改变 NH₄Cl 质量分数可有效调整 Eu²⁺ 和 Eu³⁺ 的发光强度, 实现从绿光到白光的有效调控。Eu³⁺ 发光强度随着 NH₄Cl 用量增加而增大; 当 NH₄Cl 质量分数为 5% 时, Eu²⁺ 和 Eu³⁺ 的发光强度比(I_{Eu²⁺/Eu³⁺})最低, 可获得国际照明委员会(CIE)色坐标为(0.37, 0.38)、色温(CCT)为 4300 K 的暖白光。BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ 表现出良好的热稳定性, 在 200 °C 时, 其发光强度仅下降了 15%。研究表明 BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ 荧光粉可作为潜在的单一掺杂单一组成的白光发光二极管(LED)发光材料。

关键词 材料; Eu²⁺/Eu³⁺ 共存; BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺; NH₄Cl 助熔剂; 温度稳定性

中图分类号 O482.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0516001

Synthesis and Properties of BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ Phosphor with Color-Tunable White Lighting

You Panli¹ Hu Yuebo²

(¹ School of Engineering and Technology, Xichang College, Xichang, Sichuan 615013, China)
(² Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan 650093, China)

Abstract The BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ phosphors are prepared in air atmosphere by a conventional solid-state reaction, the properties of BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ phosphors are investigated through X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and photoluminescence (PL). The results suggest that the emission spectra of Eu²⁺ and Eu³⁺ ions are both presented in the Eu-doped BaMgSiO₄ phosphors under the excitation of 393 nm, and the emission intensity of Eu²⁺/Eu³⁺ can be changed with the NH₄Cl contents to achieve tunable spectra from green light to white light. The PL intensity of Eu³⁺ is improved with increasing of NH₄Cl contents, and the value of I_{Eu²⁺/Eu³⁺} is the smallest when adding 5% NH₄Cl in the BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺. The warm white light with international commission on illumination (CIE) chromaticity coordinates (0.37, 0.38) and color temperature CCT (4300 K) is obtained. BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ phosphor shows better thermal stability because the emission intensity measured at 200 °C is only decreased 15% compared with that measured at room temperature. The results show that BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ can be used as potential single-doped and single-composition white light emitting diode (LED) phosphors.

Key words materials; coexistence of Eu²⁺/Eu³⁺; BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺; NH₄Cl flux; temperature stability

OCIS codes 160.2540; 160.5690; 300.2140; 300.6270; 300.6560

1 引 言

白光发光二极管(LED)照明能有效节约能源和

保护环境,因而用于白光 LED 照明的荧光粉得到了广泛研究和应用。单一基质全色发光材料,可有效

收稿日期: 2013-11-26; 收到修改稿日期: 2014-01-02

基金项目: 国家自然科学基金(61368007)、西昌学院博士研究生基金(13BQZ03)

作者简介: 游潘丽(1969—),女,博士,副教授,主要从事节能发光材料和建筑材料等方面的研究。

E-mail: youpanlizb@163.com

避免多种荧光粉对光的重吸收,简化封装工艺,成为近年来研究的热点^[1-2]。

单一基质全色发光材料的掺杂离子主要有:Eu²⁺/Mn²⁺^[3]、Ce³⁺/Eu²⁺^[4]、Eu²⁺/Eu³⁺^[5]和Dy³⁺^[6]。铕存在Eu²⁺和Eu³⁺两种常用价态, Eu²⁺可有效吸收紫外光,根据基质情况发出从蓝到红的各种光谱;Eu³⁺产生橙-红光的特征线状光谱。利用铕不同价态(Eu²⁺/Eu³⁺)发出的特殊光谱实现白光,制备单一掺杂单一基质发光材料,逐渐引起了研究人员的关注^[5,7-14]。通过调整Eu和LiF的浓度,制成了可调的白光的LaAlO₃:Eu²⁺/Eu³⁺荧光粉^[15];通过加入Sr²⁺、Mn²⁺离子,调整Eu²⁺/Eu³⁺含量及发光性能,可以形成显示指数86,色温5091K的白光发射,实现了对白光的有效调控^[5]。通过Si-O部分替代Al-F改变激活离子所处位置的大小,调控Eu³⁺/Eu²⁺发光,形成了颜色可调的Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂:Eu荧光粉^[8];利用碱金属碳酸盐^[16]及NH₄F^[17]可以提高Eu³⁺在空气中还原成Eu²⁺的能力。可见,通过适当方法调整基质结构,激活离子所处位置的大小、对称性及激活离子与配体的共价性和极化率,可有效调整Eu²⁺/Eu³⁺的发光性能,实现不同价态单一掺杂单一组成的LED白光发射。

助熔剂广泛应用于固相反应,降低合成温度,增加结晶度和改善颗粒形貌,提高发光强度^[18]。但利用助熔剂改变铕的价态,从而调整Eu²⁺/Eu³⁺的发光性能,制备单一铕掺杂的LED用白光发光材料的研究还较少。

BaMgSiO₄^[19]呈六方晶体结构,空间群为P6₃, [SiO₄]和[MgO₄]四面体通过共用氧原子形成刚性的三维网状结构。Eu²⁺、Eu²⁺/Mn²⁺、Eu²⁺/Ce³⁺掺杂BaMgSiO₄^[20-22]的发光性能研究表明,稀土掺杂的BaMgSiO₄可作为潜在的LED发光材料。Peng等^[20]在制备Eu³⁺掺杂的BaMgSiO₄中,发现了Eu²⁺和Eu³⁺离子共存现象;本课题组利用碱金属碳酸盐提高了空气中制备BaMgSiO₄:Eu²⁺的发光强度^[16]。据目前所知,利用Eu²⁺/Eu³⁺共同掺杂BaMgSiO₄,实现单一基质可调白光发射还没有报道。

本文研究了在空气中制备的BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺发光材料的发光性能,利用助熔剂NH₄Cl调节BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺荧光粉的结构和发射光谱,实现了Eu²⁺/Eu³⁺共掺杂BaMgSiO₄荧光粉的白光发射;分析了NH₄Cl对Eu²⁺/Eu³⁺发光性能调节的作用机理;并讨论了BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺荧光粉的温度稳定性能。研究表明BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺可作

为潜在的不同价态单一掺杂单一组分白光LED发光材料。

2 材料的制备与表征

通过高温固相反应在空气中制备铕掺杂的BaMgSiO₄荧光粉。按照BaMgSiO₄:Eu计量比,分别称取分析纯SiO₂,MgO,BaCO₃和高纯Eu₂O₃作为原料。Eu₂O₃质量分数为Ba²⁺的1%,分析纯NH₄Cl用作助熔剂。将称好的原料研磨均匀后装入刚玉坩埚,在900℃预烧4h,再在1250℃煅烧4h,将所得产品磨细后进行性能检测。在空气中制备没加NH₄Cl的BaMgSiO₄:Eu物质(简记为BMS),加入质量分数为2%NH₄Cl的BaMgSiO₄:Eu(简记为BMS-Cl)。

用X射线粉末衍射(XRD)对所制备的样品进行物相检测;使用IRPrestige-21型光谱仪检测样品的红外光谱,测试范围为2000~400cm⁻¹,分辨率为4cm⁻¹,粉末样品与标准KBr混合压片装入样品池,用透射式进行扫描;使用日立TM-1000扫描电镜(SEM)检测样品的表面形貌;用日立F-7000型荧光光度计检测发光性能,激发光源为150W氙灯,扫描速度1200nm·min⁻¹,电压500V,激发和发射光栅为5.0nm。采用自制的加热设备,在25℃~300℃内对所制备荧光粉的热稳定性进行检测。

3 BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺发光材料性能研究

3.1 XRD图谱及SEM

在空气中制备BMS和BMS-Cl荧光粉的XRD图谱如图1所示,为了直观说明所制备材料的物相,

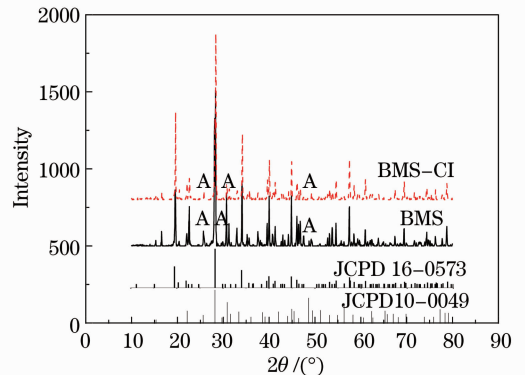


图1 BMS和BMS-Cl荧光粉的XRD图谱

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of BMS and BMS-Cl phosphors

BaMgSiO₄ (No. 16-0573) 和 Ba₂MgSi₂O₇ (No. 10-0049) 的标准 XRD 图谱也在图 1 中列出。

从图 1 可以看出, BMS 和 BMS-Cl 荧光粉的主衍射峰与 JCPD 卡片(16-0573)的一致, 表明所制得的发光材料为 BaMgSiO₄ 物相, XRD 图谱中出现了少量对应于 Ba₂MgSi₂O₇ (JCPD 10-0049) 物质的杂相峰, 用“*A*”在图中标出。比较 BMS 和 BMS-Cl 衍射峰的强度, 可以看出加入 NH₄Cl 后, 有利于提高 BaMgSiO₄ 的结晶度, 抑制杂相形成。

BMS-Cl 的红外光谱 (FTIR) 如图 2 所示, 其中位于 1629 cm⁻¹ 的振动峰来源于样品 H₂O 中 -OH 的振动^[23]; 位于 1445 cm⁻¹ 和 1120 cm⁻¹ 的峰归属为 Si-O-Si 的不对称伸缩振动; 831~960 cm⁻¹ 宽吸收峰来源于 Si-O-Si 的对称伸缩振动^[24]; 在 453, 565, 634 cm⁻¹ 的特征吸收峰来源于 Si-O-Si 的弯曲振动。从红外光谱可知, BMS-Cl 物质具有 [SiO₄] 四面体结构的特征峰, 表明形成了硅酸盐物质。

为了直观的考察 NH₄Cl 对 BaMgSiO₄·Eu²⁺ /

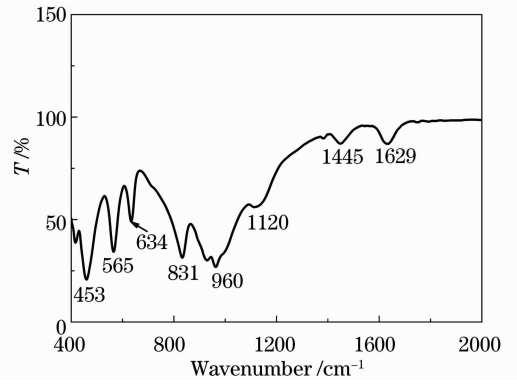


图 2 BMS-Cl 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR patterns of BMS-Cl

Eu³⁺ 发光材料表面形貌的影响, 用扫描电镜检查, 其 SEM 结果如图 3 所示。与没有加 NH₄Cl 的 BaMgSiO₄·Eu²⁺ /Eu³⁺ 荧光粉 [图 3(a)] 比较, 加入 10% NH₄Cl 的物质表面形成一层熔融物, 将颗粒团聚成一个大块, 同时增加了颗粒表面的光滑度; 在团聚颗粒中存在长柱形和近似球形颗粒, 表明物质结晶完整。

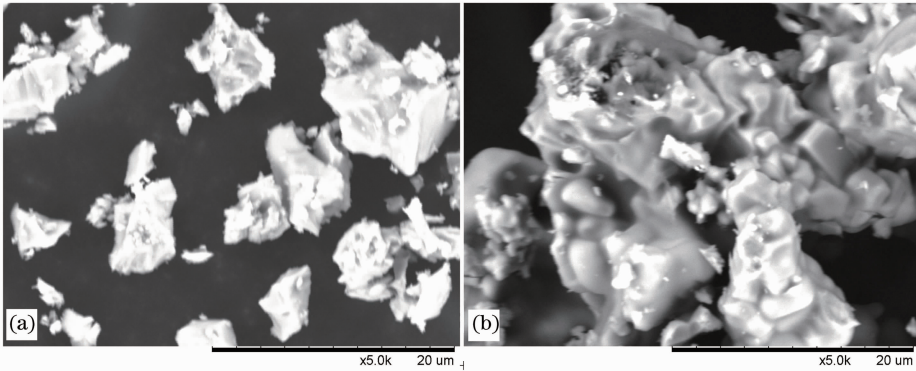


图 3 (a) 没加和 (b) 加入质量分数为 10% NH₄Cl 的 BaMgSiO₄·Eu²⁺ /Eu³⁺ SEM 图

Fig. 3 SEM of the BaMgSiO₄·Eu³⁺ /Eu³⁺ (a) without and (b) with mass fraction 10% NH₄Cl

3.2 发光性能

分别加入质量分数为 0、2%、5%、7% 和 10% 的 NH₄Cl, 在空气环境中合成钽掺杂的 BaMgSiO₄·Eu²⁺ /Eu³⁺ 发光材料, 在 λ_E = 393 nm 激发光激发下的发射光谱如图 4 所示。图 4 中可以明显看到位于 450~570 nm 的 Eu²⁺ 发射宽峰, 和位于 570~700 nm 的 Eu³⁺ 特征窄带峰, 表明所制备的发光材料中同时存在 Eu³⁺ 和 Eu²⁺, 这也和先前的研究结果一致^[16]。

发光中心在 510 nm 左右的宽峰, 来源于 Eu²⁺ 离子 4f⁶5d¹ → 4f⁷ 的宽带发射, 位于 570~700 nm 的窄带发射峰是来源于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ → ⁷F₁ (J=0~4) 的跃迁发射, 其位于 613 nm 的最大发射峰是来源于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ → ⁷F₂ 跃迁发射, 位于 590 nm 的次强峰来

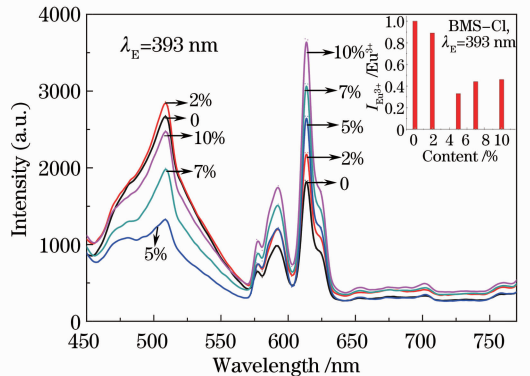


图 4 不同 NH₄Cl 用量对应 BaMgSiO₄·Eu²⁺ /Eu³⁺ 的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of BaMgSiO₄·Eu²⁺ /Eu³⁺ with different NH₄Cl contents

源于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁发射,表明 Eu^{3+} 占据对称性较低的格位,该结果与文献报道^[16,20]一致。

从图 4 的发射光谱可以看出, Eu^{3+} 发光强度随着 NH_4Cl 用量的增加而增大,当 NH_4Cl 质量分数为 10% 时达到最大。在高温固相反应中,助熔剂常常降低反应温度、提高发光材料的结晶度、优化物质形貌和控制粒径分布,提高发光材料的发光性能^[25]。 NH_4Cl 成本低、熔点和分解温度低、多余的 NH_4Cl 易于清除,作为助熔剂能有效促进激活离子进入主晶格,提高发光材料的发光性能^[26-29]。

而 Eu^{2+} 发光强度则出现了不规律变化,当 NH_4Cl 质量分数为 2% 时, Eu^{2+} 发光强度增加;当

NH_4Cl 质量分数为 5% 时, Eu^{2+} 发光强度最小;随着 NH_4Cl 用量继续增加, Eu^{2+} 发光强度又开始增加,但总体呈现下降趋势。图 4 插图显示了 NH_4Cl 用量与 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 发光强度比($I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$)的关系, $I_{\text{Eu}^{2+}}/I_{\text{Eu}^{3+}}$ 随着 NH_4Cl 用量的增加而减小,当 NH_4Cl 质量分数为 5% 时达到最小,而后随着 NH_4Cl 用量增加而增加。该结果表明助熔剂 NH_4Cl 可有效调控 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 发光强度,为实现可调白光创造了条件。

根据图 4 的发射光谱计算 CIE 色坐标和色温 (CCT) 的结果如表 1 所示,对应点的色坐标在图 5 中标出。

表 1 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 发光材料的 CIE、CCT 和 $I_{R/Y}$

Table 1 CIE, CCT and $I_{R/Y}$ of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$

$\text{NH}_4\text{Cl} / \%$	0	2	5	7	10
CIE (x, y)	(0.29, 0.42)	(0.30, 0.42)	(0.37, 0.38)	(0.37, 0.40)	(0.36, 0.40)
CCT / K	6930	6583	4300	4415	4695
$I_{R/Y}$	1.86	1.85	2.24	2.12	2.14

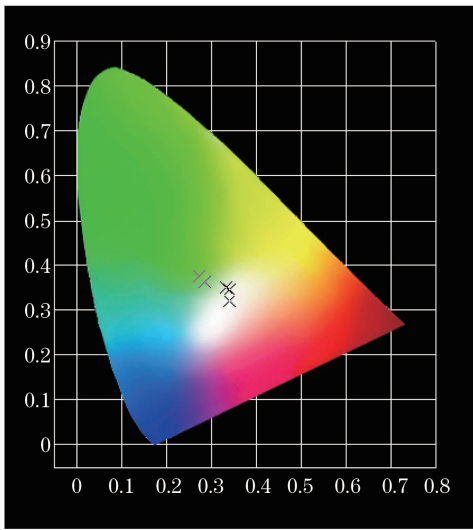


图 5 不同 NH_4Cl 质量分数 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 的国际照明委员会(CIE)色坐标

Fig. 5 International commission on illumination (CIE) coordinates of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ with different NH_4Cl mass fraction contents

从图 5 可以清晰的看到,没有加 NH_4Cl 时发光位于绿色范围,随着 NH_4Cl 用量的增加,发光移到白光区域。当 NH_4Cl 质量分数为 5% 时,其 CIE 为 (0.37, 0.38), CCT 为 4300 K。通过优化 NH_4Cl 在发光材料中的用量,实现了 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 暖白光发射。

3.3 NH_4Cl 作用机理探讨

Eu^{3+} 在空气中部分被还原成 Eu^{2+} , 与 Eu^{3+} 取

代 Ba^{2+} 时发生不等价取代有关,用电荷补偿理论^[16,20]能较好解释这一现象。探讨了 NH_4Cl 影响 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 发光性能的作用机理。

1) 物相纯化作用

高温固相反应在预烧过程中, NH_4Cl 熔化(熔点 338 °C)形成液相,液相的存在改变了粉末之间的接触状态,降低了分子扩散的传质阻力,有利于 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 充分进入 BaMgSiO_4 晶格而形成更多的发光中心,从而提高产物的发光性能。根据 Ostwald 熟化理论^[25,30],该方法促进了 BaMgSiO_4 物质形成并提高结晶度,减少了 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的含量,类似的结果也在文献中有报道^[29,31]。 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的主要发射峰都位于 510 nm 附近,且前者发光强度大于后者^[32-34],所以 Eu^{2+} 发光强度减弱, Eu^{3+} 发光强度增加。

2) 价态稳定作用

BaMgSiO_4 晶格结构中包含配位数为 9 的 Ba^{2+} 和配位数为 6 的 Ba^{2+} 格位。在 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 中有关离子半径见表 2^[35],根据半径和电荷相近原则, Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 将优先占据 Ba^{2+} 的位置^[20-21]。 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 在各个格位的稳定性不同,引入 NH_4Cl 后提高了 Eu^{3+} 的稳定性,减少了 Eu^{2+} 的含量。

当 Eu^{3+} 进入 BaMgSiO_4 中,两个 Eu^{3+} 取代三个 Ba^{2+} 时,由于不等价取代,会产生一个带两个单位负电荷的空位 $V_{\text{Ba}''}$ 和两个分别带一个单位正电荷的缺陷 $2\text{Eu}_{\text{Ba}^{\cdot}}$,在高温作用下,空位 $V_{\text{Ba}''}$ 的电子可

以传递给 Eu_{Ba} 缺陷,从而使 Eu³⁺ 还原成 Eu²⁺[16,20]。从电荷补偿的角度考虑,加入 NH₄Cl 后,Cl⁻ 可占据氧空位,起到电荷补偿的作用,即: Ba²⁺ → Eu³⁺ + Cl^{-(O₂⁻)},导致 Eu³⁺ 周围的电荷重新

分布,降低了 Eu³⁺ 被还原成 Eu²⁺ 的概率,从而使 Eu³⁺ 含量提高、发光强度增加;Eu²⁺ 含量减少、发光强度下降,相似的现象在文献[31,36-37]中有报道。

表 2 BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ 各离子半径[35]Table 2 Ion radius of BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺[35]

Ion	Eu ²⁺		Eu ³⁺		Ba ²⁺		Mg ²⁺	Si ⁴⁺	O ²⁻	Cl ⁻
Ligancy	6	9	6	9	6	9	4	4	6	6
Radius / (10 ⁻¹⁰ m)	1.17	1.30	0.95	1.01	1.35	1.47	0.57	0.26	1.40	1.81

Chan 等[38]通过 X 射线吸收光谱证实了掺杂离子周围电子的重新分布,Li 等[39]也报道了相似的结果,结合先前的研究,Eu²⁺ 进入 9 配位的 Ba²⁺ 位置有利于在空气中稳定存在[16],因而推断 NH₄Cl 的加入,有利于 Eu³⁺ 进入 6 配位的 Ba²⁺ 位置,这与 Eu³⁺ 和 6 配位的 Ba²⁺ 半径最接近(见表 2)是一致的。电荷补偿驱动氧空位和补偿缺陷相互作用,引起导带和价带混合,Eu²⁺ 和 Eu³⁺ 的稳定性与创造的电荷补偿缺陷和 Fermi 能级相关,Eu³⁺ 优先占据配位数较少的位置[13]。

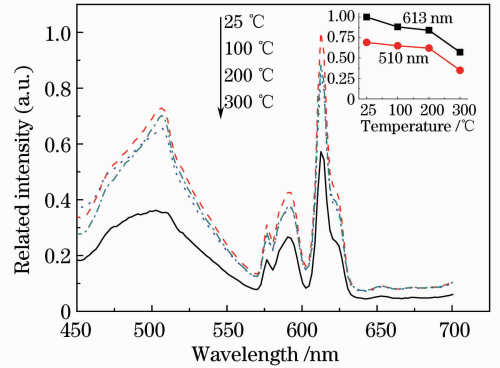
3) 不对称作用

加入 NH₄Cl 后,Cl⁻ 将部分取代 O²⁻,由于 Cl⁻ 半径明显大于 O²⁻ 半径(见表 2),晶格会产生畸变影响 Eu³⁺ 所处格位的对称性[14,36]。常用⁵D₀ → ⁷F₂ 和⁵D₀ → ⁷F₁ 发光强度的比值(I_{R/Y})表示对称性变化,包含不同 NH₄Cl 用量的 I_{R/Y} 比值如表 1 所示。当 NH₄Cl 质量分数为 5% 时,I_{R/Y} 比值最大(表 1),说明适量的 NH₄Cl 用量能有效调整 Eu³⁺ 的不对称性,提高 Eu³⁺ 的发光强度。Eu²⁺ 的发光强度随着 NH₄Cl 用量先下降,然后上升,表明 NH₄Cl 调整 Eu²⁺/Eu³⁺ 发光性能是多个因素联合作用的结果。

3.4 BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ 温度稳定性研究

荧光粉的温度稳定性在白光 LED 的应用中起着重要作用,在 25 °C ~ 300 °C 条件下,Eu²⁺ 和 Eu³⁺ 的价态是否发生转变,发光强度如何改变,都会影响 Eu²⁺/Eu³⁺ 掺杂发光材料的应用。将添加 2% NH₄Cl 的 BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ 发光材料在 25 °C ~ 300 °C 的范围内加热,检测其发射光谱随温度升高的变化(见图 6),插图显示了 613 nm 和 510 nm 的发光强度与温度的关系。

从图 6 可以看出,随着温度增加,BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ 发光峰的位置不变,613 nm 和 510 nm 发光强度下降趋势基本一致,表明 Eu²⁺ 和 Eu³⁺ 稳定存在,在加热中没有发生价态转变。当温度升高到 200 °C 时,Eu³⁺ 发光强度下降了 15%,升温到

图 6 不同温度下 BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ 的发射光谱Fig. 6 Emission spectra of BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ under different temperatures

300 °C 时,下降了 45% 左右,这是由于温度淬灭所致。该结果表明 BaMgSiO₄:Eu²⁺/Eu³⁺ 荧光粉在 25 °C ~ 300 °C 的范围内具有较好的热稳定性。

4 结 论

Eu²⁺/Eu³⁺ 同时掺杂 BaMgSiO₄ 的发光材料表现出良好的温度稳定性,在 200 °C 时,其强度仅下降了 15%。利用 NH₄Cl 调整 Eu²⁺/Eu³⁺ 发光强度,实现了单一掺杂单一基质白光发射。随着 NH₄Cl 用量增加,Eu³⁺ 发光强度提高,Eu²⁺ 的发光强度先下降然后上升,当 NH₄Cl 质量分数为 5% 时,可获得 CIE 色坐标为 (0.37, 0.38)、色温 (CCT) 为 4300 K 的暖白光发射。NH₄Cl 调整 Eu²⁺/Eu³⁺ 发光性能是物质纯化、价态稳定和不对称性改变综合作用的结果,该研究可为开发单一掺杂单一基质白光发光材料提供参考。

参 考 文 献

- 1 C C Lin, R S Liu. Advances in phosphors for light-emitting diodes [J]. J Phys Chem Lett, 2011, 2(11): 1268-1277.
- 2 G G Li, Y Zhang, D L Geng, et al.. Single-composition trichromatic white-emitting Ca₄Y₆(SiO₄)₆O:Ce³⁺/Mn²⁺/Tb³⁺ phosphor: luminescence and energy transfer [J]. Appl Mater Interfaces, 2012, 4(1): 296-305.
- 3 W R Liu, C H Huang, C W Ye, et al.. A study on the

- luminescence and energy transfer of single-phase and color-tunable $\text{KCaY}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor for application in white-light LEDs [J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(18): 9636–9641.
- 4 G Li, M Li, L Li. Luminescent properties of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ phosphors for near UV-excited white light-emitting diodes [J]. *Mater Lett*, 2011, 65(23-24): 3418–3420.
 - 5 Z Y Mao, D J Wang. Color tuning of direct white light of lanthanum aluminate with mixed-valence europium [J]. *Inorg Chem*, 2010, 49(11): 4922–4927.
 - 6 P L You, G F Yin, X C Chen, *et al.*. Luminescence properties of Dy^{3+} -doped $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ for NUV-excited white LEDs [J]. *Opt Mater*, 2011, 33(11): 1808–1812.
 - 7 A Dobrowolska, E Zych. Spectroscopic characterization of $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ powders in VUV-UV-vis region [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(48): 25493–25503.
 - 8 K W Huang, W T Chen, C Chu, *et al.*. Controlling the activator site to tune europium valence in oxyfluoride phosphors [J]. *Chem Mater*, 2012, 24(11): 2220–2227.
 - 9 Z G Xia, J P Zhuang, L B Liao. Novel red-emitting $\text{Ba}_2\text{Tb}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}:\text{Eu}$ phosphor with efficient energy transfer for potential application in white light-emitting diodes [J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(13): 7202–7209.
 - 10 K Qiu, H Tian, J Song, *et al.*. Multi-wavelength excitable europium-doped borosilicate glasses for orange-red emission; composition-induced structure and valence variation [J]. *J Rare Earths*, 2012, 30(5): 408–412.
 - 11 Z Q Feng, Y D Li, Y L Huang, *et al.*. Luminescence properties of Eu^{2+} and Eu^{3+} doped calcium-deficient hydroxyapatite prepared in air [J]. *J Alloys Compds*, 2011, 509(25): 7087–7092.
 - 12 X Chen, J F Zhao, L P Yu, *et al.*. A white light emitting phosphor $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ for LED-based near-UV chip: preparation, characterization and luminescent mechanism [J]. *J Lumin*, 2011, 131(12): 2697–2702.
 - 13 B Anna, B Justyna, G Marek, *et al.*. Binding energies of Eu^{2+} and Eu^{3+} ions in $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ doped with europium [J]. *Optic Mater*, 2013, 35(12): 2107–2114.
 - 14 M M Dondi, M Ardit, G Cruciani. Next neighbors effect along the Ca-Sr-Ba-akermanite join; long-range versus short-range structural features [J]. *J Solid State Chem*, 2013, 202: 134–142.
 - 15 Z Y Mao, D J Wang, Q F Lu, *et al.*. Tunable single-doped single-host full-color-emitting $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}$ phosphor via valence state-controlled means [J]. *Chem Commun*, 2009, (3): 346–348.
 - 16 You Panli, Liu Lijuan, Yin Guangfu. Enhanced the photoluminescent properties of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ prepared in air by alkali carbonate [J]. *J Funct Mater*, 2010, 41(11): 2014–2017.
游潘丽, 刘丽娟, 尹光福. 利用碱金属碳酸盐提高空气中制备 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能研究 [J]. *功能材料*, 2010, 41(11): 2014–2017.
 - 17 You Panli, Liu Lijuan, Yao Yadong, *et al.*. Enhanced luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ prepared in air atmosphere [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(12): 121602.
游潘丽, 刘丽娟, 姚亚东, 等. 提高空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能 [J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(12): 121602.
 - 18 H Guo, X F Wang, X B Zhang, *et al.*. Effect of NH_4F flux on structural and luminescent properties of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors prepared by solid-state reaction method [J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(8): J310–J314.
 - 19 B Liu, J Barbier. Structures of the stuffed tridymite derivatives BaMSiO_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$) [J]. *J Sol Stat Chem*, 1993, 102(1): 115–125.
 - 20 M Y Peng, Z W Pei, G Hong, *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]. *J Mater Chem*, 2003, 13(5): 1202–1205.
 - 21 V Sivakumar, U V Varadaraju. $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ energy transfer studies on BaMgSiO_4 : a green phosphor for three band white LEDs [J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(5): J167–J171.
 - 22 Yang Chuangtao, Chen Qingqing, Meng Jianxin, *et al.*. Effect of Ca^{2+} doping on luminescence properties of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *Chin J Lumin*, 2010, 31(3): 316–320.
杨创涛, 陈清清, 孟建新, 等. Ca^{2+} 掺杂对 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料发光性能的影响 [J]. *发光学报*, 2010, 31(3): 316–320.
 - 23 H Guo, H Zhang, J Li, *et al.*. Blue-white-green tunable luminescence from $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors excited by ultraviolet light [J]. *Opt Express*, 2010, 18(26): 27257–27262.
 - 24 R L Frost, M Bouzaid, B J Reddy. Vibrational spectroscopy of the sorosilicate mineral hemimorphite $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Polyhedron*, 2007, 26(12): 2405–2412.
 - 25 P Dai, X Zhang, P Sun, *et al.*. Influence of flux on morphology and luminescence properties of phosphors: a case study on $\text{Y}_{1.55}\text{Ti}_2\text{O}_7:0.45\text{Eu}^{3+}$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 94(4): 1447–1453.
 - 26 J Li, J Liu, X Yu. Synthesis and luminescence properties of Bi^{3+} -doped YVO_4 phosphors [J]. *J Alloys Compds*, 2011, 509(41): 9897–9900.
 - 27 Z Wang, P Li, Z Yang, *et al.*. Spectral characteristics of $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2010, 30(8): 2069–2071.
 - 28 A Lakshmanan, V Sivakumar, R S Kumar, *et al.*. Synthesis and photoluminescence of Y, Eu co-doped ZnO red phosphor [J]. *Mater Res Bull*, 2012, 47(2): 419–424.
 - 29 Y Y Ma, F Xiao, S Ye, *et al.*. Effects of Ce^{3+} and NH_4Cl on structural and luminescent properties of $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{N}_4:\text{Ce}$ phosphors [J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 159(3): 39–42.
 - 30 P W Voorhees. Ostwald ripening of two-phase mixtures [J]. *Annu Rev Mater Sci*, 1992, 22(1): 197–215.
 - 31 You Panli, Yin Guangfu, Huang Zhongbing. Improvement the luminescent properties of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ by using NH_4Cl [J]. *J Xichang College (Natural Science Edition)*, 2012, 20(3): 47–51.
游潘丽, 尹光福, 黄忠兵. 利用 NH_4Cl 提高 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的发光性能 [J]. *西昌学院学报(自然科学版)*, 2012, 26(3): 47–51.
 - 32 T Aitasalo, J Hölsä, L Taneli, *et al.*. Luminescence properties of Eu^{2+} doped dibarium magnesiumdisilicate $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Ceram Silik*, 2005, 49(1): 58–62.
 - 33 T Aitasalo, D Hreniak, J Holsa, *et al.*. Persistent luminescence of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J Lumin*, 2007, 122: 110–112.
 - 34 X G Zhang, J L Zhang, R Wang, *et al.*. Photo-physical behaviors of efficient green phosphor $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ and its application in light-emitting diodes [J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(5): 1368–1371.
 - 35 R Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Cryst*, 1976, 32(5): 751–767.
 - 36 Q Jiao, X Yu, X Xu, *et al.*. Relationship between Eu^{3+} reduction and glass polymeric structure in Al_2O_3 -modified borate glasses under air atmosphere [J]. *J Solid State Chem*, 2013, 202: 65–69.
 - 37 Y H Wang, Y Gong, X Xu, *et al.*. Recent progress in multicolor long persistent phosphors [J]. *J Lumin*, 2013, 133: 25–29.
 - 38 T Chan, C Dong, Y Chen, *et al.*. Mechanism of light emission and electronic properties of a Eu^{3+} -doped $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ system determined by coupled X-ray absorption and emission spectroscopy [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(43): 17119–17127.
 - 39 Q Li, J Huang, D Chen. A novel red-emitting phosphors $\text{K}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ and improvement of luminescent properties for light emitting diodes [J]. *J Alloys Compds*, 2011, 509(3): 1007–1010.