

Sr₂InP₃O₁₁:Eu³⁺红色荧光粉的发光性能及占位影响

梁 力, 赵淑娟, 李贵花, 刘一佳, 王荣荣, 蔡格梅*

(中南大学 材料科学与工程学院, 中国 长沙 410083)

摘要: 红色荧光粉是提高发光二极管(LED)显色指数、降低色温的重要组份。本文选择具有红色特征发射的Eu³⁺作为激活剂离子,以新型磷酸盐Sr₂InP₃O₁₁为荧光粉基质,通过高温固相反应合成了系列Sr_{2-x}InP₃O₁₁:xEu³⁺(简化为S_{2-x}IP₃:xEu³⁺)和Sr₂In_{1-x}P₃O₁₁:xEu³⁺(简化为S₂I_{1-x}P₃:xEu³⁺)荧光粉。利用XRD、室温及变温PL光谱、量子效率和荧光寿命,详细研究了所制备荧光粉的光致发光性能及其受阳离子位点(Sr位和In位)的影响规律。研究表明,这两类荧光粉在254 nm和393 nm激发下均可发出明亮的橘红光(593 nm和612 nm主导)。此外所合成的荧光粉具有较好的色稳定性和热稳定性,这表明它们在荧光粉转换型白光LED照明和显示领域具有一定的发展潜力。

关键词: 荧光粉; Eu³⁺掺杂; 占位; 发光性能

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240065

Luminous Performance and Site-Occupation Effect of Sr₂InP₃O₁₁:Eu³⁺ Red Phosphor

LIANG Li, ZHAO Shujuan, LI Guihua, LIU Yijia, WANG Rongrong, CAI Gemei*

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

* Corresponding Author, E-mail: caigemei@csu.edu.cn

Abstract: Red phosphor is an important component to improve the color rendering index and reduce the color temperature of white Light Emitting Diode (LED). In this paper, we select Eu³⁺ with characteristic red emission as activator ions, and new phosphate Sr₂InP₃O₁₁ is used as the phosphor host. A series of Sr_{2-x}InP₃O₁₁:xEu³⁺ (simplified as S_{2-x}IP₃:xEu³⁺) and Sr₂In_{1-x}P₃O₁₁:xEu³⁺ (simplified as S₂I_{1-x}P₃:xEu³⁺) phosphors were synthesized through high temperature solid state reaction. The photoluminescence performance and the effect rule of cation sites (Sr sites and In sites) of phosphor were detailedly studied by XRD, room and variable temperature PL spectra, quantum efficiency and fluorescence lifetime. The results show that these two types of phosphors can emit bright red light (dominating by 593 nm and 612 nm) under the radiation of 254 nm and 393 nm. In addition, these synthesized phosphors have average color stability and thermal stability, which indicates that they have certain development potential in the field of phosphor conversion white LED lighting and displaying.

Key words: phosphor; Eu³⁺ doped; site occupation; luminescence property

1 引 言

近些年来,白光发光二极管(LEDs)因节能、环保、寿命长、应用灵活、控制灵敏等特点受到广泛关注,并逐渐成为照明的主流光源^[1-4]。在获得

白光LEDs的众多方法中,荧光粉转换型白光LEDs(pc-WLEDs)具有光色稳定均匀、制作方法简单、成本低等优点,因而成为当前实现白光LEDs的主流方式,目前利用460 nm蓝色InGaN LED芯片和铈离子(III)掺杂的钇铝石榴石

($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, 简化为 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$) 黄色荧光粉制备的 pc-wLEDs 已实现商用^[5-9]。然而由于缺乏红光成分, 该类型的 pc-wLEDs 显色指数偏低 ($\text{Ra} < 80.0$), 相关色温偏高 ($\text{CCT} > 5000 \text{ K}$), 难以达到健康照明的要求^[10-12]。基于此, 研究者们相继提出了蓝光 LED 芯片结合黄、红荧光粉; 紫外/近紫外光 (UV/NUV) LED 芯片结合红、绿、蓝 (RGB) 荧光粉以及 UV/NUV LED 芯片结合单一基质白光荧光粉的组合方式来制备白光 LED^[13-18]。红光荧光粉在众多获取高质量白光 LEDs 的方法中具有不可或缺的地位^[19], 具有提高显色指数, 降低相关色温的作用, 为提供健康的照明光源提供了有力条件。

目前获得红光荧光粉的主要途径有 Eu^{2+} 掺杂的氮化物以及 Mn^{4+} 掺杂的氟化物, 然而氮化物红光荧光粉具有重吸收的问题, 且合成条件苛刻, 如高温高压^[20-23]。而 Mn^{4+} 掺杂的氟化物合成原料包含剧毒的 HF, 对人体有害, 因此限制了其应用^[24-26]。除此之外, 以具有红-橙色发射特征的 Eu^{3+} 作为激活剂也是获得红光荧光粉的有效途径之一^[27, 28]。长期以来, Eu^{3+} 因其特征的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁产生的红/橙光而受到广泛的关注^[29-32]。其中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 属于电偶极允许的超敏感跃迁, 对激活剂离子周围的配位环境十分敏感, 因此常用来指示阳离子格位对称性的变化, 同时还可通过调整 Eu^{3+} 的占位和局域结构调控荧光粉的发射颜色、量子效率和热稳定性^[33-38]。此外, Eu^{3+} 激活的荧光粉在 395 nm 附近具有特征吸收, 可与 NUV 芯片匹配良好。因此, Eu^{3+} 激活的荧光粉常用做 pc-wLEDs 中的红色组份。

基质的选择对荧光粉的量子效率、热稳定性等至关重要^[39]。常见的荧光粉基质有硼酸盐、磷酸盐、氮化物、氟化物等, 其中磷酸盐因其较低的合成温度、优异的化学稳定性、简单的制备流程、丰富的晶体结构、廉价的合成成本等特点而被广泛研究^[40-41]。相图是材料探索、成分确定以及工艺设计的重要依据, 同时也是改进已有的材料和探索新型材料的重要研究手段。本课题组长期致力于碱土金属铟磷酸盐体系的研究, 如 $\text{MgO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 等^[16, 42-44]。在前期的探索中, 我们在 $\text{SrO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 体系中发现新化合物 $\text{Sr}_2\text{InP}_3\text{O}_{11}$ 。研究发现该化合物与 $\text{Sr}_2\text{MnP}_3\text{O}_{11}$ 和 $\text{Pb}_2\text{InP}_3\text{O}_{11}$ 的衍射图谱相似、结构同构^[45-47]。在该类晶体结构中,

$[\text{PO}_4]$ 、 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 基团与 $[\text{InO}_6]$ 多面体交错连接构成三维骨架, 可为 Sr^{2+} 提供了两种不同的隧道。考虑到该结构有多种阳离子位点, 有作为荧光粉基质的潜力。本文选择 Eu^{3+} 作为激活剂离子, 人为设计 Eu^{3+} 分别占据 $\text{Sr}_2\text{InP}_3\text{O}_{11}$ (简化为 S_2IP_3) 中 In^{3+} 和 Sr^{2+} 位点, 以探究 Eu^{3+} 不同占据情况下的发光调控及热稳定行为等。通过高温固相反应获得了一系列 $\text{Sr}_{2-x}\text{InP}_3\text{O}_{11}:x\text{Eu}^{3+}$ (简化为 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$) 和 $\text{Sr}_2\text{In}_{1-x}\text{P}_3\text{O}_{11}:x\text{Eu}^{3+}$ (简化为 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$) 荧光粉, 通过 XRD、常温/变温 PL-PLE 光谱、荧光寿命等系统研究了 Eu^{3+} 激活 S_2IP_3 荧光粉的光致发光性能及 Eu^{3+} 不同占位对荧光粉性能的影响。结果表明, $\text{S}_2\text{IP}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在作为 pc-wLEDs 的红色组分方面具有一定的应用潜力, 通过人为设计 Eu^{3+} 的占位是实现光谱调控的有效策略之一。

2 实 验

2.1 样品制备

采用传统的高温固相法, 以碳酸锶 (SrCO_3 , 99.95%), 氧化铟 (In_2O_3 , 99.99%), 磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, A. R.), 氧化铕 (Eu_2O_3 , 99.99%) 为原料, 合成了一系列 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 和 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 荧光粉。考虑到氧化物可能会吸收空气中的水分, 将 In_2O_3 粉末置于马弗炉中于 900°C 保温 12 h 进行干燥处理。继而按照化学计量比称取每一种原料, 并将其置于玛瑙研钵中研磨 30 min。接着将混合均匀的原料置于马弗炉中, 在 600°C 预烧 6-10 h, 中间研磨后, 接着在 1150°C 保温 10-15 h。最后将自然冷却至室温的样品重新研磨至粉末以备后续测试。

2.2 样品表征

在日本理学 X 射线衍射仪 (D/MAX-2500X) 上获得 X 射线粉末衍射 (XRD) 图谱, 样品测试范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$, 辐射源为铜靶 ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$), 工作电压和电流分别为 40 kV 和 250 mA。利用日立仪器有限公司的 F-7000 荧光分光光度计获得了样品在常温及变温条件下的光致发光光谱, 变温所用的控温原件为天津市东方科捷科技有限公司生产的高温附件, 与 F-7000 荧光分光光度计配套使用。在英国爱丁堡 FLS-920n 稳态瞬态荧光光谱仪上测得样品的荧光寿命。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构与物相分析

$\text{Sr}_2\text{InP}_3\text{O}_{11}$ 属于单斜晶系, 具有 $\text{P}2_1/c$ (No. 14) 空间群。在该晶体中, $[\text{PO}_4]$ 四面体和 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 基团与 $[\text{InO}_6]$ 八面体交错连接构成网状三维骨架, 其中形成了两种空间隧道以容纳 Sr^{2+} 。如图 1 所示, $\text{Sr}_2\text{InP}_3\text{O}_{11}$ 中包含三种阳离子位点, 即具有 6 配位和 7 配位的 $[\text{SrO}_6]$ 和 $[\text{SrO}_7]$ 多面体以及与 6 个 O 配位的 $[\text{InO}_6]$ 八面体。激活剂离子占据阳离子位点时需要考虑离子半径的差异, 其离子半径如下:

$$R_{(\text{Eu}^{3+}, \text{CN}=6)} = 0.947 \text{ \AA}, \quad R_{(\text{Eu}^{3+}, \text{CN}=7)} = 1.010 \text{ \AA},$$

$$R_{(\text{Sr}^{2+}, \text{CN}=6)} = 1.180 \text{ \AA}, \quad R_{(\text{Sr}^{2+}, \text{CN}=7)} = 1.210 \text{ \AA},$$

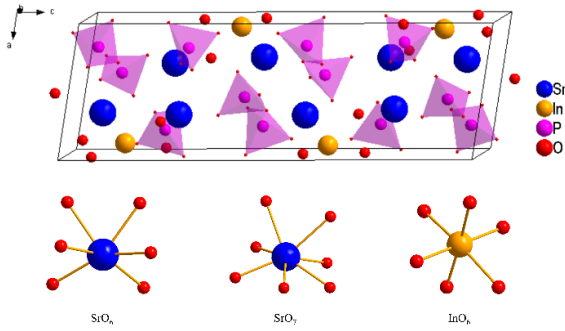
$$R_{(\text{In}^{3+}, \text{CN}=6)} = 0.800 \text{ \AA}^{[48]}. \text{ Eu}^{3+} \text{ 与 } \text{Sr}^{2+} \text{ 和 } \text{In}^{3+} \text{ 的半径差均小于 } 30\%, \text{ 这为 } \text{Eu}^{3+} \text{ 可能占据 } \text{Sr}^{2+} \text{ 和 } \text{In}^{3+} \text{ 位点提供了重要的理论支撑。}$$


图 1 $\text{Sr}_2\text{InP}_3\text{O}_{11}$ 的结构示意图及 Sr-O 和 In-O 的配位情况
Fig. 1 Structure illustration of $\text{Sr}_2\text{InP}_3\text{O}_{11}$, the coordination of Sr-O and In-O in it.

如图 2 所示, 合成的 $\text{S}_{2-x}\text{I}_x\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ 和 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉的衍射峰均与非掺杂样品的图谱匹配良好, 表明 Eu^{3+} 掺入基质晶格, 且未对基质的晶体结构产生明显影响。以 $\text{Sr}_2\text{InP}_3\text{O}_{11}$ 作为结构模板^[48], 分别对 $\text{S}_{1.95}\text{I}_{0.05}\text{P}_3:\text{0.05Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_2\text{I}_{0.94}\text{P}_3:\text{0.04Eu}^{3+}$ 粉末样品的步进扫描数据进行了 Rietveld 精修。精修结果如图 2b 和图 2d 所示。其中, 对于 $\text{S}_{1.95}\text{I}_{0.05}\text{P}_3:\text{0.05Eu}^{3+}$ 样品, $R_p=5.65\%$, $R_{wp}=8.40\%$, $R_B=2.61\%$; 对于 $\text{S}_2\text{I}_{0.94}\text{P}_3:\text{0.04Eu}^{3+}$ 样品, $R_p=7.12\%$, $R_{wp}=10.4\%$, $R_B=3.79\%$ 。所有收敛性因子均小于 15%, 说明了精修结果的可靠性。精修结果表明在 $\text{S}_{1.95}\text{I}_{0.05}\text{P}_3:\text{0.05Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_2\text{I}_{0.96}\text{P}_3:\text{0.04Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 同时占据 $[\text{SrO}_6]$ 和 $[\text{InO}_6]$ 位置。且 Eu^{3+} 在 $\text{S}_{1.95}\text{I}_{0.05}\text{P}_3:\text{0.05Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_2\text{I}_{0.96}\text{P}_3:\text{0.04Eu}^{3+}$ 中两个阳离子位置中的占位率不同, 预示这两个荧光粉的发光性质可能存在差异。前者 Sr 位 Eu 占位率更高。

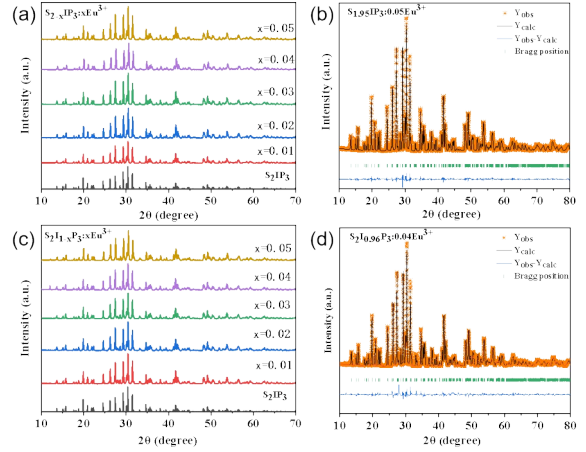


图 2(a) $\text{S}_{1-x}\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ 的 XRD 图谱; (b) $\text{S}_{1.95}\text{I}_{0.05}\text{P}_3:\text{0.05Eu}^{3+}$ 的精修结果; (c) $\text{S}_{2-x}\text{I}_x\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ 的 XRD 图谱; (d) $\text{S}_2\text{I}_{0.94}\text{P}_3:\text{0.04Eu}^{3+}$ 的精修结果

Fig. 2 XRD patterns of (a) $\text{S}_{1-x}\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ and (c) $\text{S}_{2-x}\text{I}_x\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$; Refinement results of (b) $\text{S}_{1.95}\text{I}_{0.05}\text{P}_3:\text{0.05Eu}^{3+}$ and (d) $\text{S}_2\text{I}_{0.94}\text{P}_3:\text{0.04Eu}^{3+}$.

3.2 光致发光性能

为研究 Eu^{3+} 取代 S_2IP_3 不同格位样品的发光特性, 收集了 $\text{S}_{2-x}\text{I}_x\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 和 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 荧光粉室温下的 PL-PLE 光谱, 如图 3 所示。图 3a 和 3c 为代表性样品 $\text{S}_2\text{I}_{0.96}\text{P}_3:\text{0.04Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{1.95}\text{I}_{0.05}\text{P}_3:\text{0.05Eu}^{3+}$ 在 612 nm 监控下的 PLE 光谱和 393 nm 激发下的 PL 光谱。两者的 PLE 光谱均由 200-310 nm 的宽吸收带和 310-500 nm 范围内峰值位于的 317, 361, 380, 393, 413 和 463 nm 的尖峰组成, 它们分别归属于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移带 (CTB) 和 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 的 $f-f$ 特征跃迁^[31,33]。在多数氧化物中, Eu^{3+} 将与其距离最近的 O^{2-} 以及次临近的 $\text{M}(\text{In}^{3+}/\text{Sr}^{2+})$ 形成 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{M}$ 桥。 O^{2-} 到 Eu^{3+} 的电子跃迁能量直接决定了 CTB 的位置, 而 O^{2-} 周围 $\text{M}(\text{In}^{3+}/\text{Sr}^{2+})$ 的电负性则直接影响到 O^{2-} 与 Eu^{3+} 之间的跃迁能量大小。换句话说, 当 $\text{M}(\text{In}^{3+}/\text{Sr}^{2+})$ 具有较大的电负性时, O^{2-} 的电荷更容易被拉向 $\text{M}(\text{In}^{3+}/\text{Sr}^{2+})$ 一侧, 从而使 O^{2-} 到 Eu^{3+} 的电荷迁移需要更多的能量, 导致 CTB 吸收向短波移动^[33-34]。由于 In 相比 Sr 具有更大的电负性, 在 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{M}(\text{In}^{3+}/\text{Sr}^{2+})$, Eu^{3+} 得到电荷将需要更多的能量, 因此 $\text{S}_2\text{I}_{0.96}\text{P}_3:\text{0.04Eu}^{3+}$ (236 nm) 的 CTB 波长位置较 $\text{S}_{1.95}\text{I}_{0.05}\text{P}_3:\text{0.05Eu}^{3+}$ (238 nm) 略短。 $\text{S}_2\text{I}_{0.96}\text{P}_3:\text{0.04Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{1.95}\text{I}_{0.05}\text{P}_3:\text{0.05Eu}^{3+}$ 在 393 nm 激发下的 PL 光谱均由 550-750 nm 范围内的一系列尖峰组成。 Eu^{3+}

的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁展现出中心位于 594 nm、612 nm、653 nm、700 nm 的发射峰。橙色 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) 和红色 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) 发射是 Eu^{3+} 的两个主特征发射, 分别属于磁偶极跃迁 ($\Delta J = 1$) 和超灵敏电偶极跃迁 ($\Delta J = 2$)^[49]。其中电偶极跃迁相应的红光发射强度对周围晶体场环境的对称性十分敏感, 而橙光发射强度受周围环境影响相对小。 Eu^{3+} 占据偏离反演对称中心的低对称性位置时, 612 nm 的红光发射占据主导地位; 而当 Eu^{3+} 占据高对称性位置时光谱则以 594 nm 处的橙光发射为主导。因此常以红光发射和橙光发射的积分强度比 (R/O) 来衡量 Eu^{3+} 占据位点的对称性。利用发射谱计算可知 $\text{S}_2\text{I}_{0.96}\text{P}_3:0.04\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{1.95}\text{IP}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$ 的 R/O 分别为 1.32 和 0.85, 表明 Eu^{3+} 进入的 In 位和 Sr 位的对称性不同, 后者更高。

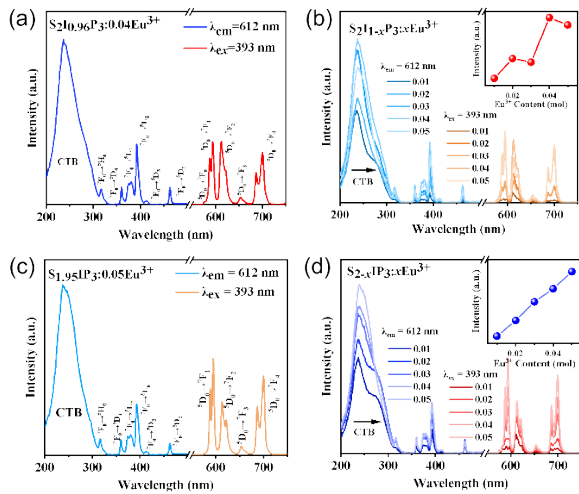


图3 (a)和(c)分别为代表性荧光粉 $\text{S}_2\text{I}_{0.96}\text{P}_3:0.04\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{1.95}\text{IP}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$ 的 PLE-PL 光谱及能级归属; (b) 和 (d) 分别为 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 PLE-PL 光谱, 插图分别为 393 nm 激发下发射积分强度随 Eu^{3+} 掺杂浓度的变化

Fig. 3 The PL-PL spectra and corresponding energy transition of representative phosphor (a) $\text{S}_2\text{I}_{0.96}\text{P}_3:0.04\text{Eu}^{3+}$ and (c) $\text{S}_{1.95}\text{IP}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$; PL-PL spectra of (b) $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$ and (d) $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ with different Eu^{3+} doping concentrations, the relationship between Eu^{3+} doping concentrations and PL integrated intensity excited at 393 nm are shown in insets.

如图 3b 和 3d 所示, 掺杂不同 Eu^{3+} 浓度的 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉均具有分别与 $\text{S}_2\text{I}_{0.96}\text{P}_3:0.04\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{1.95}\text{IP}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$ 相似的 PLE-PL 光谱。PLE 光谱由 CTB 和 Eu^{3+} 特征的 $f-f$ 跃迁

组成, 其中 CTB 吸收最强, 393 nm 的 $\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 特征吸收次之, 说明 Eu^{3+} 掺杂的系列荧光粉表现出较强的 CTB 激发。由于 Eu^{3+} 和 O^{2-} 之间的电负性差小于 Sr^{2+} 和 O^{2-} 及 In^{3+} 和 O^{2-} 之间的电负性差, 在 612 nm 监测下, 随着 Eu^{3+} 浓度的增加, CTB 带出现微小的红移趋势。

根据图 3b 和 3d 右侧展示的系列荧光粉的 PL 光谱, 所有 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 样品的橙色 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) 和红色 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) 发射相当, 而 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉则主要以橙色 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) 发射为主, 这说明 Sr 位具有更高的对称性。为探究 Eu^{3+} 掺杂浓度对阳离子位点对称性的影响, 计算了不同掺杂浓度下系列荧光粉的 R/O 比, $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ 时 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 的 R/O 比分别为 2.17、1.67、1.36、1.32、0.95 和 2.27、1.95、1.16、1.01、0.85。这现象说明两种可能: 1) Eu^{3+} 的掺杂提高了所占阳离子格位的局域对称性; 2) 随着掺杂浓度的增加, Eu^{3+} 倾向占据局域对称性更高的 Sr 位。 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉 PL 积分强度随 Eu^{3+} 掺杂浓度的变化分别如图 3b 和 3d 的插图所示。 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 在 $x = 0.04$ 获得最佳掺杂浓度, 而 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 在实验掺杂浓度范围内并未观察到浓度猝灭, 这与该晶体结构中 Sr-Sr 间距大于 In-In 间距有关。

为了进一步研究 Eu^{3+} 在 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 中的占位情况, 分别在 594 nm 和 612 nm 监测下得到了 $x=0.01$ 和 $x=0.05$ 的 PLE 光谱, 将其 CTB 归一化后得到如图 4a 和图 4c 所示的归一化 PLE 光谱。CTB 位置与 Eu^{3+} 的配位原子种类和配位数有关, 不同的配位环境将会导致不同的 CTB 位置。在 594 nm 发射波长监测下, 在 $\text{S}_{1.99}\text{IP}_3:0.01\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_2\text{I}_{0.99}\text{P}_3:0.01\text{Eu}^{3+}$ 的 CTB 中均可观察到明显的“肩峰”, 除了位于 236 nm 的主吸收带外, 还能观察到位于 277 nm 附近的来源于另一个 Eu^{3+} 发光中心的 CTB。随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大, “肩峰”逐渐消失, Eu^{3+} 均逐渐倾向于占据一个阳离子位点, 且 CTB 红移。随后分别在 236 nm 和 277 nm 激发下得到了 $x=0.01$ 和 $x=0.05$ 的 PL 光谱, 如图 4b 和图 4d 所示。当 $x=0.01$ 时, 两个发光中心均偏离反演对称中心, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁占主要。当 $x=0.05$ 时, 236 nm 处的发光中心占据反演中心位置, 以 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁为主, 随着 Eu^{3+} 的不断进入, 多面体对称性提高。277 nm 处的发光中

心也逐渐靠近反演中心位置,但仍以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁为主,R/O降低,局域对称性提高。上述结果表明 Eu^{3+} 倾向于共同占据 $[\text{SrO}_6]$ 和 $[\text{InO}_6]$ 两个八面体位置,根据其光谱表现与多面体对称性,236 nm处的CTB主要由在 $[\text{SrO}_6]$ 八面体中的 Eu^{3+} 贡献,277 nm处的CTB则由 $[\text{InO}_6]$ 中的 Eu^{3+} 贡献。其中 $[\text{SrO}_6]$ 八面体的对称性高于 $[\text{InO}_6]$ 八面体, Eu^{3+} 在高浓度样品中更多地占据具有对称相对较高八面体位点,从而表现出橙光发射占比更高。这也与结构精修的结果相吻合。

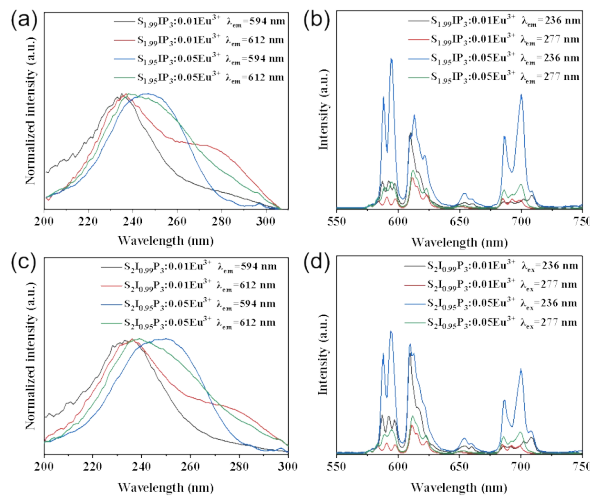


图4 (a)和(b)分别为 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.01, 0.05$)的PLE和PL光谱;(c)和(d)分别为 $\text{S}_{2\text{I}_{1-x}}\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.01, 0.05$)的PLE和PL光谱

Fig. 4 (a) PLE and (b) PL spectra of $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.01, 0.05$); (c) PLE and (d) PL spectra of $\text{S}_{2\text{I}_{1-x}}\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.01, 0.05$).

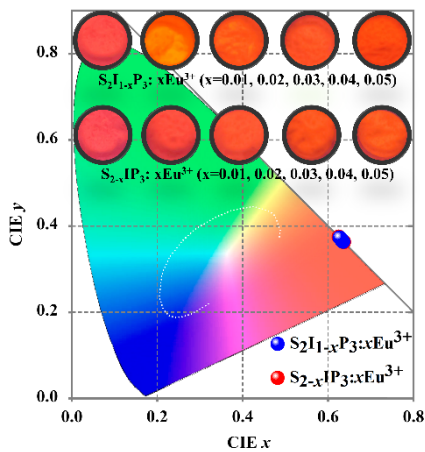


图5 $\text{S}_{2\text{I}_{1-x}}\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:\text{xEu}^{3+}$ 不同 Eu^{3+} 掺杂浓度下的CIE坐标及其在254nm紫外灯照下的实物图

Fig. 5 The CIE coordinates with different Eu^{3+} doping concentrations of $\text{S}_{2\text{I}_{1-x}}\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ and $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:\text{xEu}^{3+}$.

如图5所示,不同 Eu^{3+} 掺杂浓度下系列 $\text{S}_{2\text{I}_{1-x}}\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉的CIE坐标位于橙红光区域,且变化不大,表明合成的荧光粉具有优异的色稳定性。表1列出了不同掺杂样品的CIE坐标,和根据CIE坐标计算得到的色纯度值,可以发现其色纯度均在86%~89%之间,表现为较高且稳定的色纯度。插图为不同浓度样品在254 nm紫外灯照射下的发光照片,均能发出明亮的橙红光。

表1 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:\text{xEu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{2\text{I}_{1-x}}\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$ 的CIE坐标与色纯度
Table 1 CIE coordinate and color purity of $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:\text{xEu}^{3+}$ and $\text{S}_{2\text{I}_{1-x}}\text{P}_3:\text{xEu}^{3+}$.

Phosphors	CIE Coordinate	Color Purity (%)
$\text{S}_{1.99}\text{IP}_3:0.01\text{Eu}$	(0.6370, 0.3626)	89.36%
$\text{S}_{1.98}\text{IP}_3:0.02\text{Eu}$	(0.6368, 0.3628)	89.31%
$\text{S}_{1.97}\text{IP}_3:0.03\text{Eu}$	(0.6289, 0.3707)	87.27%
$\text{S}_{1.96}\text{IP}_3:0.04\text{Eu}$	(0.6269, 0.3726)	86.77%
$\text{S}_{1.95}\text{IP}_3:0.05\text{Eu}$	(0.6246, 0.3750)	86.20%
$\text{S}_{2\text{I}_{0.99}}\text{P}_3:0.01\text{Eu}$	(0.6351, 0.3645)	88.87%
$\text{S}_{2\text{I}_{0.98}}\text{P}_3:0.02\text{Eu}$	(0.6353, 0.3643)	88.92%
$\text{S}_{2\text{I}_{0.97}}\text{P}_3:0.03\text{Eu}$	(0.6326, 0.3670)	88.22%
$\text{S}_{2\text{I}_{0.96}}\text{P}_3:0.04\text{Eu}$	(0.6323, 0.3673)	88.14%
$\text{S}_{2\text{I}_{0.95}}\text{P}_3:0.05\text{Eu}$	(0.6268, 0.3728)	86.74%

3.3 量子效率和荧光衰减曲线

量子效率是衡量荧光粉性能的重要指标。本工作测试了代表性样品 $\text{S}_{2\text{I}_{0.95}}\text{P}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{1.95}\text{IP}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$ 在393 nm激发下的量子效率(PLQY),列在表2中。在393 nm激发下,名义成分的 $\text{S}_{2\text{I}_{0.95}}\text{P}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{1.95}\text{IP}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉表现出相当的PLQY,分别为25.3%和25.8%,这也与 Eu^{3+} 在 S_2IP_3 中分别占据Sr1和In位点有关。根据晶体结构的特点分析,Sr离子间的间距相对长、In离子间的间距相对短,可能导致了占据In位上的 Eu^{3+} 比占据Sr位上的 Eu^{3+} 具有更高的非辐射跃迁几率,反过来占据Sr位上的 Eu^{3+} 比占据In位上的 Eu^{3+} 具有更高的辐射跃迁几率。

荧光寿命是荧光粉的另一个重要性能指标,它反映了荧光粉在停止被激发后发射强度随时间

表2 $\text{S}_{2\text{I}_{0.95}}\text{P}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{1.95}\text{IP}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$ 在393nm激发波长下的PLQY

Sample	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	PLQY
$\text{S}_{2\text{I}_{0.95}}\text{P}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$	393	25.3%
$\text{S}_{1.95}\text{IP}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$	393	25.8%

的衰减情况。图6展示了 $S_{2-x}IP_3:xEu^{3+}$ ($x=0.01, 0.05$)和 $S_2I_{1-x}P_3:xEu^{3+}$ ($x=0.01, 0.05$)在不同监测波长和不同激发波长下的荧光衰减曲线及荧光寿命。当 $x=0.01$ 时,由于 Eu^{3+} 在 S_2IP_3 中均分别占据了两个阳离子位点,所以表现为明显不同的寿命。当 $x=0.05$ 时,由于 Eu^{3+} 的掺入量增大,提高了发光位点的对称性,且基本倾向于更多地占据一个发光位点,因而表现为相近的荧光寿命。

3.4 热稳定性

荧光粉的热稳定性直接决定了白光LED器件的流明效率、CRI值等。由于白光LED器件会随工作时间而升温,因此研究荧光粉的热稳定性尤为重要。图7a和图7d分别为393 nm激发下 $S_{1.95}IP_3:0.05Eu^{3+}$ 和 $S_2I_{0.95}P_3:0.05Eu^{3+}$ 在298-573 K范围内的变温PL光谱。随温度升高,由于非辐射跃迁几率的增加, Eu^{3+} 的特征跃迁发射峰强度同比例逐渐降低,出现热猝灭现象。为进一步分析系列荧光粉的热猝灭程度,图7b和图7e分别展示了393 nm激发下名义成分为 $S_{1.95}IP_3:0.05Eu^{3+}$ 和 $S_2I_{0.95}P_3:0.05Eu^{3+}$ 的荧光粉样品积分发射强度随温度的变化关系。在LED器件的工作温度下(150 °C),所有荧光粉的积分发射强度都可保持

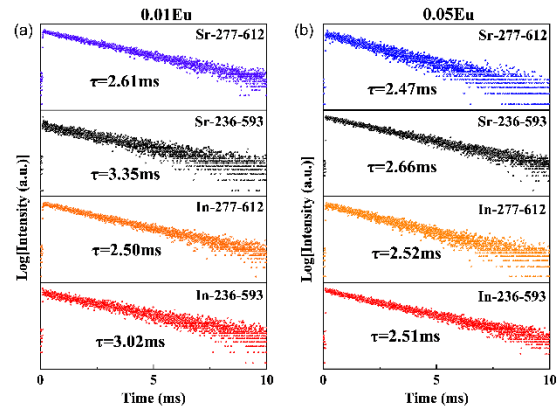


图6 Eu^{3+} 掺杂浓度为(a)0.01和(b)0.05的 $S_2I_{1-x}P_3:xEu^{3+}$ 和 $S_{2-x}IP_3:xEu^{3+}$ 在不同监测和激发波长下的荧光衰减曲线及荧光寿命

Fig. 6 The luminescence decay curves of $S_2I_{1-x}P_3:xEu^{3+}$ and $S_{2-x}IP_3:xEu^{3+}$ with (a) 0.01 and (b) 0.05 Eu^{3+} doping concentrations monitored and excited at different wavelength.

在初始强度的70%以上。其热猝灭温度均在220°C以上,表现出良好的发光热稳定性。根据其相对强度变化计算得到了热激活能,如图7c和图7f所示, $S_{1.95}IP_3:0.05Eu^{3+}$ 和 $S_2I_{0.95}P_3:0.05Eu^{3+}$ 的热激活能分别为0.28 eV和0.27 eV。综上所述,所

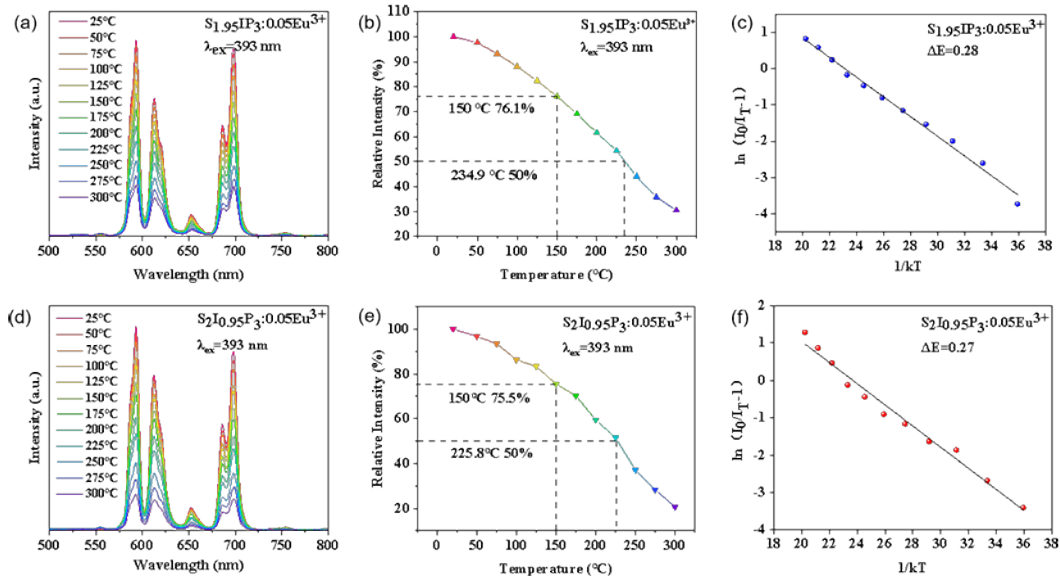


图7 $S_{1.95}IP_3:0.05Eu^{3+}$ 在393 nm激发下的(a)变温PL光谱,(b)积分发射强度随温度的变化关系,(c) $\ln(I_0/I_T-1)$ 与 $1/kT$ 的函数关系; $S_2I_{0.95}P_3:0.05Eu^{3+}$ 在393 nm激发下的(d)变温PL光谱,(e)积分发射强度随温度的变化关系,(f) $\ln(I_0/I_T-1)$ 与 $1/kT$ 的函数关系

Fig. 7 (a) Variable-temperature PL spectra under 393 nm excitation, (b) variation of the integrated emission intensity as a function of temperature, and (c) $\ln(I_0/I_T-1)$ as a function of $1/kT$ of $S_{1.95}IP_3:0.05Eu^{3+}$; (d) variable-temperature PL spectra under 393 nm excitation, (e) variation of the integrated emission intensity as a function of temperature, temperature, (f) $\ln(I_0/I_T-1)$ as a function of $1/kT$ of $S_2I_{0.95}P_3:0.05Eu^{3+}$.

合成的系列 Eu^{3+} 掺杂 S_2IP_3 荧光粉作为红色组分在白光 LED 照明和显示中具有一定的应用潜力。

4 结 论

本文采用传统的高温固相反应,合成了系列名义成分为 $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,根据 Eu^{3+} 占据不同阳离子格位时光致发光光谱、量子效率及荧光寿命的不同详细研究了两种阳离子格位(In 位、Sr 位)的特点。XRD 图谱表明 Eu^{3+} 的适量引入并未对荧光粉的结构造成破坏, Eu^{3+} 在 S_2IP_3 晶格中可以同时占据两种不同的阳离子格位:具有较高对称性的 Sr1 位和具有较低对称性

的 In 位。但是浓度不同两种格位的占位率不同,随着浓度的增加激活剂倾向占据一种对称性更高的多面体格位。在紫外光的激发下,由于占位特性和特征跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (橙色) 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (红色) 的跃迁几率不同, $\text{S}_2\text{I}_{1-x}\text{P}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_{2-x}\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 呈现出的发射颜色及其随浓度和温度的变化规律有所不同。 $\text{S}_{1.95}\text{IP}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{S}_2\text{I}_{0.95}\text{P}_3:0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 LED 工作温度下其积分发射强度均可保持在初始强度的 70% 以上。目前的研究结果表明,所合成的 $\text{S}_2\text{IP}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 pc-WLEDs 照明和显示领域具有一定的发展潜力。

参 考 文 献:

- [1] XIA Z G, XU Z H, CHEN M Y, *et al.* Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors [J]. *Dalton T.*, 2016, 45: 11214-11232.
- [2] LI J H, YAN J, WEN D W, *et al.* Advanced red phosphors for white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2016, 4: 8611-8623.
- [3] LUO X F, Xie R J, Recent progress on discovery of novel phosphors for solid state lighting [J], *J. Rare Earths*, 2020, 38: 464.
- [4] JIN S L, LI R F, HUANG H, *et al.* Compact ultrabroadband light-emitting diodes based on lanthanide-doped lead-free double perovskites [J]. *Light: Science and Application*, 2022, 11: 52.
- [5] NAIR G B, SWART H C, DHOBLE S J. A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-WLEDs): Phosphor synthesis, device fabrication and characterization [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2020, 109: 100622.
- [6] GUO Z W, JIANG H M, LI H, *et al.* Manipulating alkali charge compensation to improve red fluorescence and thermostability in $\text{Ba}_5\text{P}_6\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *Appl. Mater. Today*, 2024, 37: 102095.
- [7] DARSHAN C, ARJUN A, PREMKUMAR H B, *et al.* Tailoring robust luminescent-based $\text{BaSrY}_4\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ platform opens new avenues for screening diverge surface prompted cheiloscropy, WLED's, and dosimetric applications [J]. *Mater. Today Sustain.*, 2023, 24: 100594.
- [8] OTSUKA T, OKA R, HAYAKAWA T. Eu^{3+} site distribution and local distortion of photoluminescent $\text{Ca}_3\text{WO}_6:(\text{Eu}^{3+}, \text{K}^+)$ double perovskites as high-color-purity red phosphors [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10 (31): 2302559.
- [9] 彭晓, 阳维维, 凌东雄, 等. 红色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 制备及其发光性质 [J]. *发光学报*, 2021, 42(04): 455-461. PENG X, YANG W W, LING D X, *et al.* Preparation and luminescence properties of red $\text{Sr}_3\text{LiSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *Chinese J. Lumin.*, 2021, 42 (4): 455-461. (in Chinese)
- [10] SUN Q, WANG S Y, DEVAKUMAR B, *et al.* Double perovskite $\text{Ca}_2\text{LuTaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors: Synthesis, structure and photoluminescence characteristics [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019: 804, 230-236.
- [11] HUA Y B, WANG T, YU J S, *et al.* Modulating A site compositions of europium (iii)-doped double-perovskite niobate phosphors [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9 (23): 6211-6224.
- [12] YANG N, ZHANG Z W, ZOU L Y, *et al.* A novel red-emitting phosphor with an unusual concentration quenching effect for near-UV-based WLEDs [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9 (24): 6358-6368.
- [13] XIA W Q, ZHAO Q Q, DU L S, *et al.* Realization and optimization of bismuth-activated $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ yellow phosphor for high-quality white LEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 484: 149723.
- [14] HUA Y B, RAN W G, YU J S. Excellent photoluminescence and cathodoluminescence properties in Eu^{3+} -activated $\text{Sr}_2\text{LaNbO}_6$ materials for multifunctional applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 406: 127154.
- [15] LIU N J, CHEN N M, WANG Y J, *et al.* Cation vacancy-boosted $\text{BaZnB}_4\text{O}_8:x\text{Eu}^{3+}$ phosphors with high quantum yield and thermal stability for pc-WLEDs [J]. *Dalton T.*, 2024, 53 (5): 1966-1976.

- [16] ZHANG J, CAI G M, YANG L W, *et al.* Layered crystal structure, color-tunable photoluminescence, and excellent thermal stability of $\text{MgIn}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$ phosphate-based phosphors [J], *Inorg. Chem.*, 2017, 56: 12902-12913.
- [17] LIAO M, WU F G, ZHU D Y, *et al.* Towards single broadband white emission in $\text{Rb}_{0.5}\text{K}_{1.5}\text{CaPO}_4(\text{F}, \text{Cl}):\text{Eu}^{2+}$ via selective site occupancy engineering for solid-state lighting applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 449: 137801.
- [18] CAI G M, YANG N, LIU H X, *et al.* Single-phased and color tunable $\text{LiSrBO}_3:\text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors for white-light-emitting application [J], *J. Lumin.*, 2017, 187: 211-220.
- [19] HU T, NING L X, GAO Y, *et al.* Glass crystallization making red phosphor for high-power warm white lighting [J], *Light: Science and Application*, 2021, 10: 56.
- [20] GUO B T, WEN M Z, TANG H Y, *et al.* Revealing the degradation mechanism of $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor aged under thermal-moisture-sulfur conditions: A combined experimental and Ab Initio study [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, n/a (n/a): 2300838.
- [21] KITAGAWA Y, UEDA J, FUJII K, *et al.* Site-selective Eu^{3+} luminescence in the monoclinic phase of YSiO_2N [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33 (22): 8873-8885.
- [22] LI Z B, SETO T, WANG Y H. Enhanced thermal stability of red-emitting $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors from triggered applicable trap level via rare earth ions co-doping [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34 (1): 2309086.
- [23] LIU G H, WANG Y H, SETO T. A giant Stokes shift in wide-band red phosphor $[\text{Ca}_{0.33}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{0.67}]_7(\text{SiO}_3)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, n/a (n/a): 2303189.
- [24] VERSTRAETE R, SIJBOM H F, JOOS J J, *et al.* Red Mn^{4+} -doped fluoride phosphors: Why purity matters [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10 (22): 18845-18856.
- [25] HUANG L, ZHU Y W, ZHANG X J, *et al.* HF-free hydrothermal route for synthesis of highly efficient narrow-band red emitting phosphor $\text{K}_2\text{Si}_{1-x}\text{F}_6:x\text{Mn}^{4+}$ for warm white light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28 (5): 1495-1502.
- [26] LANG T C, HAN T, PENG L L, *et al.* Luminescence properties of $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors for high colour-rendering white LED applications synthesized via a simple exothermic reduction reaction [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2017, 1 (5): 928-932.
- [27] NIE K, MA X X, LIN P L, *et al.* Synthesis and luminescence properties of apatite-type red-emitting $\text{Ba}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39 (11): 1320-1326.
- [28] TIAN T, LIU W, LIU Q, *et al.* A new oxyapatite red phosphor Eu^{3+} -doped $\text{Ca}_3\text{Y}_7(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)_5\text{O}$: Synthesis, structure and luminescence properties [J], *J. Rare Earths*, 2022, 40(5):792-716.
- [29] PENG L H, XIANG G, JIAN H, *et al.* Anomalous $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transition of Eu^{3+} -doped BaLaGaO_4 phosphors for WLEDs and plant growth applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12 (5): 2301760.
- [30] DANG P P, LI G G, YUN X H, *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: 29.
- [31] LI G H, YANG N, YANG Q H Yang, *et al.* Structure and luminescence of $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4:\text{F}$ phosphors for WLEDs and FIR optical temperature sensor [J], *J. Alloys Compd.*, 2023, 944: 169159.
- [32] WEI D L, YANG X F, LIU Y S, *et al.* Microstructural origin of peculiar spectra and excellent luminescence properties of $\text{Y}_{10}\text{Ta}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}^{3+}$ with a fluorite-related structure [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9 (23): 6167-6181.
- [33] ZHANG J, CAI G M, WANG W J, *et al.* Tuning of emission by Eu^{3+} concentration in a pyrophosphate: the effect of local symmetry [J], *Inorg. Chem.*, 2020, 59: 2241-2247.
- [34] LIU Y J, LI G H, WANG R R, *et al.* Dependence of luminous performance on Eu^{3+} site occupation in $\text{SrIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: The effect of the local environment [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60 (22): 17219-17229.
- [35] WANG R R, LI G H, CAI G M. Thermal-stability synergy improvement of Sm^{3+} and Eu^{3+} in $\text{Ca}_{3.6}\text{In}_{3.6}(\text{PO}_4)_6$: the effect of local symmetry [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11 (10): 3616-3625.
- [36] ZHANG J, YE B, WANG R R, *et al.* Mixed occupation, double valence and tunable emission of Eu in $\text{BaIn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [J]. *J. Lumin.*, 2023, 255: 119603.
- [37] LI H, ZHU J, FENG Z, XIANG X, *et al.* Site-selective occupation of Eu^{3+} , high quenching concentration, and enhanced luminescence via Mg^{2+} co-doping in a borophosphate phosphor [J], *Mater. ChemToday*, 2023, 30, 101558.
- [38] XIANG Y, ZHANG H, LI J, *et al.* Layered structure-induced quenching delay toward highly efficient and thermally sta-

- ble red emission in Eu^{3+} -activated borotellurate phosphor [J], *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12, 2037-2047.
- [39] 冷稚华, 谭哲, 刘书宏. 发光颜色可调的 $\text{Ba}_3\text{YB}_9\text{O}_{18}:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉及能量传递 [J]. *发光学报*, 2021, 42(01): 83-90.
- LENG Z H, TAN Z, LIU S H. Tunable photoluminescence properties and energy transfer of $\text{Ba}_3\text{YB}_9\text{O}_{18}:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *Chinese J. Lumin.*, 2021, 42 (1): 83-90. (in Chinese)
- [40] ZHAO S J, LIAO S Z, SHI R, *et al.* Tuning emission color of Eu^{2+} -activated phosphor through phase segregation [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 452: 139640.
- [41] TIAN S H, SHI Z G, SUN Y S, *et al.* Multicolor phosphate glasses for potential white LED lighting and X-ray detections [J]. *J Laser Photonics Rev.* 2022, 16, 2200020.
- [42] ZHANG J, CAI G M, ZHANG G X, *et al.* Insight into crystal structure and Eu/Tb doped luminescence property of a new phosphate [J], *J. Alloys Compd.*, 2018, 762: 444-455.
- [43] ZHANG G X, ZHANG J, LIU Y J, *et al.* Structure and luminescence properties of multicolor phosphors with excellent thermal stability based on a new phosphate $\text{Ba}_3\text{In}_4(\text{PO}_4)_6$ [J], *J. Alloys Compd.*, 2019, 797: 775-785.
- [44] WANG R R, ZHANG J, LIU Y J, *et al.* Anti-thermal quenching phosphors based on the new phosphate host $\text{Ca}_{3.6}\text{In}_{3.6}(\text{PO}_4)_6$ [J], *Dalton T.*, 2023, 52: 5552-5562.
- [45] DOGAN L, and EMIRDAG-EANES M. Crystal Structure of distrontium manganese (III) tetraoxophosphate heptaoxodiphosphate, $\text{Sr}_2\text{Mn}[\text{PO}_4][\text{P}_2\text{O}_7]$ [J], *Zeitschrift fuer Kristallographie-New Crystal Structures*, 2007, 222: 89-90.
- [46] ZANG W, ZHANG H, XIE Z, YANG S, ZHAO D, HE C, and CHENG W. Syntheses, crystal and electronic structures of two new lead indium phosphates: $\text{Pb}_2\text{In}_4\text{P}_6\text{O}_{23}$ and $\text{Pb}_2\text{InP}_3\text{O}_{11}$ [J], *Solid State Sci.*, 2009, 11: 2008-2015.
- [47] LIU Y, LIANG L, WANG R, WU J, HUANG J, CAI G, and SI J. Crystal structure, electronic structure and thermal stability of new phosphate $\text{Sr}_2\text{In}(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ [J], *Mater. Res. Bull.*, 2024, 112844.
- [48] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallogr. A.* 1976, 32, 751.
- [49] DING F, ZHOU Y Q, HE Y, *et al.* Broadband UV-excitation and red/far-red emission materials for plant growth: Tunable spectrum conversion in $\text{Eu}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ co-doped $\text{LaAl}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_3$ phosphors [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62 (7): 3141-3152.



梁力(1999—),男,湖南耒阳人,硕士研究生在读,主要从事稀土掺杂磷酸盐发光材料的制备与发光性能研究。

E-mail: 15344423835@qq.com



蔡格梅(1979—),女,湖南永州人,中国科学院物理研究所理学博士、美国佐治亚南方大学访问学者,中南大学教授、博士生导师,曾任金展鹏院士工作助手,现为中国物理学会X射线衍射专业委员会委员、中国晶体学会理事、《Materials Research Bulletin》编委、《发光学报》青年编委、《Journal of Rare Earths》青年编委。长期从事相图和相结构的测定,先进合金的高通量设计与制备,无机光功能材料的预测、开发和改性。

E-mail: caigemei@csu.edu.cn