

$\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉的合成及其发光特性

胡吉卓 梁枝光 吴松凌 程秀兰*

(广西特立资源综合利用检测服务有限公司, 南宁 530021)

摘要: 通过高温固相反应合成了新型的蓝色荧光粉 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 。通过 X 射线粉末衍射(XRD)、紫外可见(UV-Vis)吸收光谱、荧光光谱研究了 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 材料的相纯度及荧光性质。结果表明, Eu^{2+} 掺杂获得的 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉为纯相, 且 200~400 nm 范围内的近紫外(NUV)光均能对其进行有效的激发。在 315 nm 的激发下, $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发射出峰值位于 415 nm 左右的蓝光, 且 Eu^{2+} 在 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 基质中的最佳掺杂浓度为 0.05, 相应的 CIE 色度坐标为 (0.164, 0.021), 比商用 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM)蓝色荧光粉具有更高的色纯度。

关键词: 蓝光发射; 荧光粉; $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$; 光学材料

中图分类号: O061; TQ422

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)07-1361-06

DOI: 10.11862/CJIC.2022.142

Synthesis and Luminescent Properties of Blue Emitting Phosphor $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$

HU Ji-Zhuo LIANG Zhi-Guang WU Song-Ling CHENG Xiu-Lan*

(Guangxi Teli Resource Utilization Testing Services Co., Ltd., Nanning 530021, China)

Abstract: A novel blue-emitting phosphor $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ was synthesized for the first time via a traditional solid-state reaction method. Phase purity and luminescence properties of these phosphors were studied by X-ray powder diffraction, UV-Vis spectra, and fluorescence spectra. X-ray diffraction results confirmed the pure phase of Eu^{2+} doped $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ materials and they could be efficiently pumped by the near-ultraviolet (NUV) light region from 200 to 400 nm. Excited by 315 nm, $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ exhibited a strong and broad emission band ranging from 380 to 480 nm with a maximum peak at 415 nm. The concentration quenching mechanism of Eu^{2+} in $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ was electric dipole-electric dipole interaction, and the critical distance for energy transfer was 2.71 nm. The optimal concentration of Eu^{2+} was 0.05 and the corresponding CIE chromaticity coordinate was (0.164, 0.021), exhibiting higher color purity than commercial $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) blue phosphor.

Keywords: blue-emitting; phosphor; $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$; optical materials

0 引言

与传统的白炽灯、荧光灯和高压气体放电灯相比,白光发光二极管(LED)具有能耗低、效率高、使用寿命长以及环境友好等^[1-2]优点。从制造的角度看,获取白光LED的方法主要有以下3种:(1)将红、绿、蓝三色LED芯片组合在一起;(2)蓝色LED芯片与YAG:Ce³⁺黄色荧光粉组合;(3)由近紫外芯片激发的

多色荧光粉的混合^[3]。这3种方法都有各自的缺点:方法1的缺点是,由于不同颜色的LED灯响应不同的驱动电流,操作温度和颜色控制也需要保持一致,因此费用增加;方法2由于缺乏红色荧光粉,造成LED器件显示指数偏低和相关色温偏高;而方法3制备的白光LED器件一般具有稳定的发光颜色和较高的显色性^[4-5]。因此,开发新的能被近紫外光有效激活的多色发光荧光粉是非常必要的。其中,蓝

收稿日期:2022-02-15。收修改稿日期:2022-05-18。

*通信联系人。E-mail:41037387@qq.com

色发光荧光粉对改善白光LED器件的性能起着十分重要的作用。

Eu^{2+} 通常被用作重要的激活剂,因为其具有宽且强的激发光谱带,能够对紫外光产生有效的吸收;由于 Eu^{2+} 的 $d-f$ 跃迁比较灵敏,其发射波长会随着晶体场分裂和电子云扩散效应的影响而发生位移,随着基质的不同,可以从近紫外区域逐渐红移至红外区域^[6-7]。配体与激活剂之间强烈的键合作用导致 $4f^65d^1$ 和 $4f^7$ 能级之间存在能量差异,因此, Eu^{2+} 离子的发射光谱带会产生红移现象^[8-11]。目前, Eu^{2+} 掺杂的系列荧光粉已被广泛研究,如 $\text{Ca}_9\text{NaZn}_{1-y}\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ^[12]、 $(\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x)\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ^[13]和 $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ^[14]等。

磷酸盐荧光粉是一种优良的发光材料,具有物理化学性质稳定、原料便宜易得和发光亮度高等优点^[15]。目前,磷酸盐荧光粉已广泛应用在白色LED中,例如 $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ^[16]、 $\text{Ca}_{9-x}\text{NaGd}_{2/3}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ^[17]以及 $\text{Sr}_8\text{MgIn}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ^[18]荧光粉等。 $\text{M}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)具有立方晶系结构,空间群为 $I\bar{4}3d(220)$,该结构通过边缘共享和形成波纹链连接的方式与金属钡(Ba)或者锆(Zr)与氧(O)构成的八面体混合而形成三维网络。Ba或者Zr与O构成的八面体由独立的 $[\text{PO}_4]$ 四面体通过共享拐角相互连接^[19],使得 $\text{M}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)材料可用作发光材料的优良基质。Nair等^[20]研究了 Dy^{3+} 掺杂的 $\text{M}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)荧光粉,认为其具有应用于紫外激发白光LED的潜质;Zhang等^[21]和Huang等^[22]分别研究了 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Ba}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料的发光特性。然而,对 Eu^{2+} 掺杂 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 的相关研究尚未见报道。

在还原气氛的条件下,我们采用传统的高温固相法合成了不同浓度 Eu^{2+} 离子掺杂的 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 蓝色荧光粉,并通过X射线衍射(XRD)、UV-Vis以及荧光光谱等手段对合成的荧光材料进行了相纯度、紫外吸收和荧光性能等方面的研究。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用传统的高温固相法合成了一系列 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13$, $n_{\text{Eu}}:n_{\text{Sr}}=x:(7-x)$)荧光粉。所需原料有 SrCO_3 (AR)、 ZrO_2 (AR)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (AR)和 Eu_2O_3 (99.99%)。根据化学计量比称取以上原料并置于玛瑙研钵中充

分研磨30 min。将研磨均匀的反应物转移至氧化铝坩埚中并在空气氛围下于900℃条件下预煅烧3 h,自然冷却后再次研磨,以防止煅烧过程中 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 分解产生的气体(NH_3)导致样品蓬松而影响最终物相的形成。最后,将样品置于高温气氛管式电炉中于1250℃的条件下焙烧4 h,还原气氛为 N_2 和 H_2 混合气(体积分数分别为80%和20%),反应结束后自然冷却到室温,研磨后所得白色粉末状固体即为目标产物。

1.2 样品表征

采用型号为Rigaku D/max-III A的X射线粉末衍射仪测试样品的结构,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim70^\circ$,Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154$ nm),电压为40 kV,电流为200 mA。采用Cary5000型紫外可见分光光度计对样品进行扫描,以 BaSO_4 作为白板,扫描范围为200~550 nm。通过日本日立公司生产的HITACHI F-2500型荧光光谱仪对样品的激发光谱和发射光谱进行表征,测试狭缝均为2.5 nm,扫描速度为300 nm·min⁻¹,激发源为150 W 氙灯。所有测量均在室温下进行。

2 结果与讨论

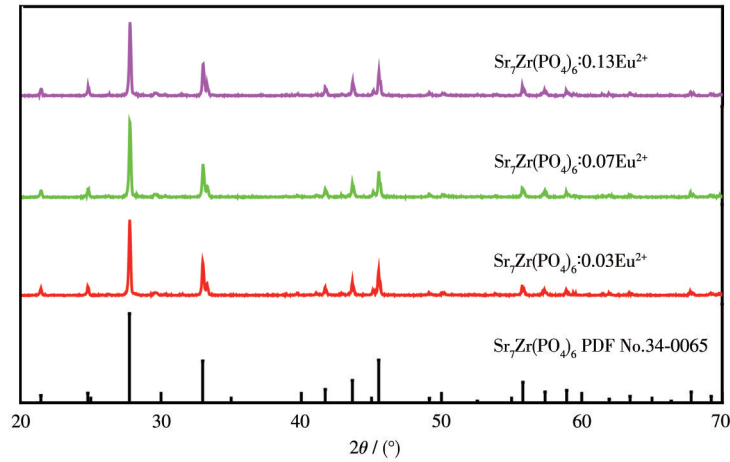
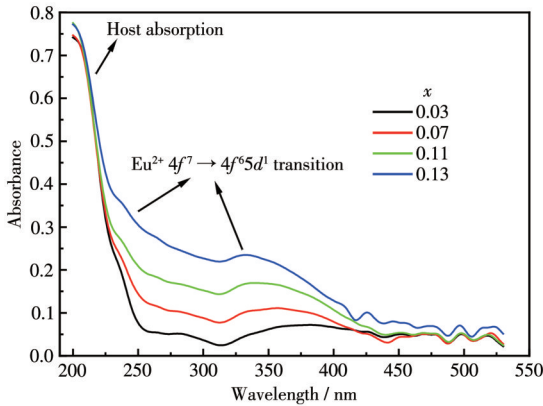
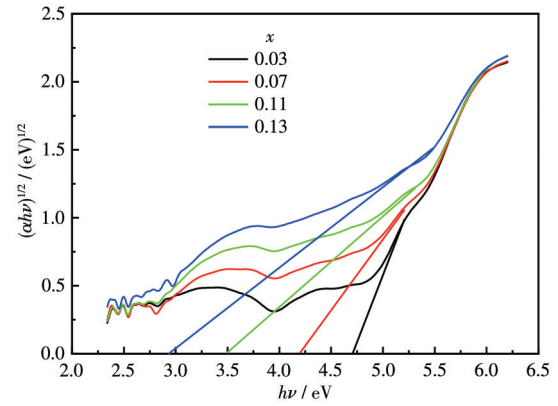
2.1 相纯度分析

图1为 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.03, 0.07, 0.13$)的XRD图。由图可知,不同浓度 Eu^{2+} 掺杂的 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 荧光粉具有相似的XRD峰,且特征峰的位置与 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 标准卡片(PDF No.34-0065)的出峰位置一致,说明所合成样品为纯相, Eu^{2+} 的掺杂对 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 晶体结构没有产生明显的影响,掺杂后的样品与化合物 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 具有相似的物相结构。考虑到离子价态和半径的影响^[23], Eu^{2+} (0.120 nm)倾向于取代 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 基质中 Sr^{2+} (0.118 nm)的格位;而 Zr^{4+} (0.072 nm)的半径及价态因与 Eu^{2+} 相差较大,因此不会被取代。

2.2 UV-Vis吸收光谱分析

图2为 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.03, 0.07, 0.11, 0.13$)荧光粉的UV-Vis吸收光谱图。由图可知,所有样品在220~250 nm的范围内均出现了吸收峰,为基质吸收;同时在250~320 nm和320~425 nm范围内,样品的光响应性也较为明显,且随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增加,对紫外光的吸收强度增强。这2个宽带的形成归属于 Eu^{2+} 的 $4f^7\rightarrow4f^65d^1$ 跃迁吸收。

所合成荧光粉的带隙可用如下公式进行计算^[24]:

图1 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.03, 0.07, 0.13$) 荧光粉的XRD图Fig.1 XRD patterns of $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.03, 0.07, 0.13$) phosphors图2 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.03, 0.07, 0.11, 0.13$) 的UV-Vis吸收光谱Fig.2 UV-Vis absorption spectra of $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.03, 0.07, 0.11, 0.13$)图3 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.03, 0.07, 0.11, 0.13$) 的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ 曲线Fig.3 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ plots for $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.03, 0.07, 0.11, 0.13$)

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \propto (h\nu - E_g) \quad (1)$$

其中, h 为普朗克常量, ν 为光的频率, E_g 表示带隙值。根据式 1 及样品的 UV-Vis 吸收光谱, 可得到 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ 曲线, 如图 3 所示。由图可知, $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.03, 0.07, 0.11, 0.13$) 荧光粉的带隙大小分别为 4.7、4.2、3.5、2.9 eV, 说明带隙大小随着 Eu^{2+} 离子浓度的增大而不断减小。

2.3 荧光性质分析

图 4a 为 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.01\sim 0.13$) 荧光粉的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=415$ nm)。在 415 nm 监测下, $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的激发光谱主要由 220~290 nm 和 290~400 nm 范围内 2 个宽且强的激发峰组成, 峰值分别为 270 和 315 nm, 归属于 Eu^{2+} 的 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 跃迁^[25], 与 UV-Vis 吸收光谱结果相一致。由于

$\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的激发峰延伸至 400 nm 左右, 可以很好地与近紫外芯片的波长 (350~410 nm) 相匹配^[26], 所以这种类型的荧光粉可以作为白光 LED 用蓝色荧光粉的备选材料。

$\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.01\sim 0.13$) 荧光粉的荧光发射光谱如图 4b 所示。在 315 nm 激发下, $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在 380~480 nm 范围内出现了一个宽且强的蓝光发射峰, 峰值为 415 nm, 归属于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁发射^[27]。由图 4c 可知, 随着 Eu^{2+} 浓度的逐渐增加, $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发射峰强度呈现先增强后减弱的趋势。当 $x=0.05$ 时, Eu^{2+} 特征发射具有最大的发射强度, 之后由于浓度猝灭效应, 发光强度不断降低。

通过比较, 发现 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱和发射光谱在 380~400 nm 范围内发生了重叠, 说明在

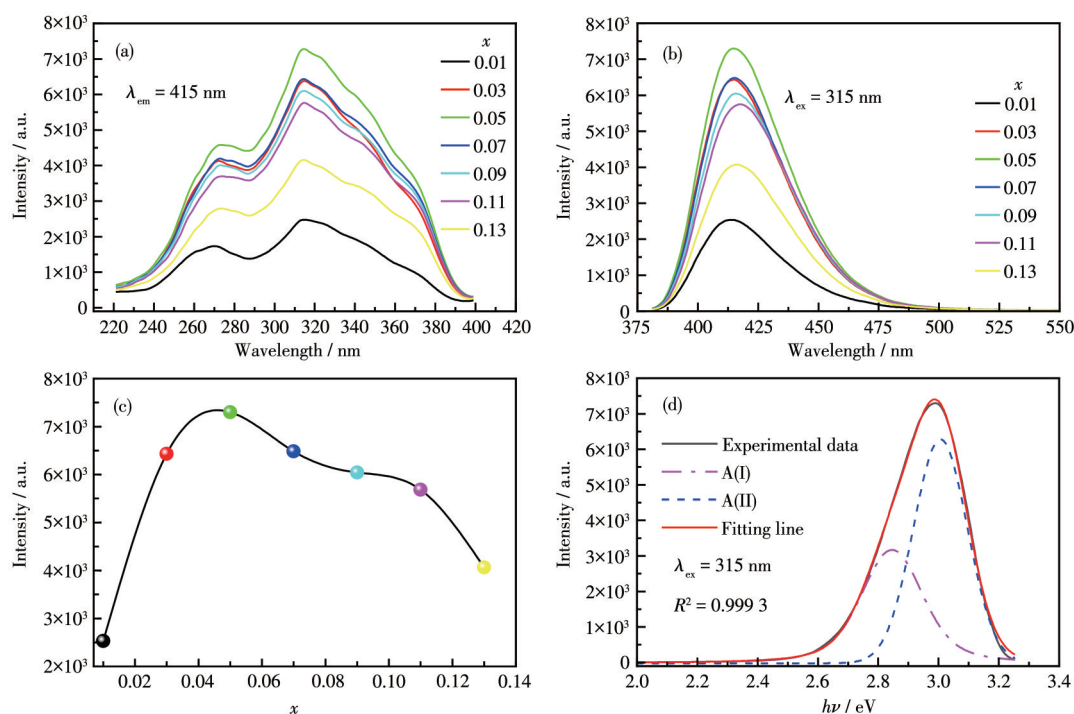


图4 (a) $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:\text{xEu}^{2+}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=415\text{ nm}$)和(b) 发射光谱图($\lambda_{\text{ex}}=315\text{ nm}$); (c) Eu^{2+} 浓度与(b)图中的荧光积分强度之间的关系图; (d) $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:0.05\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱图(短划线为拟合曲线,红色实线为去褶积分高斯组分)

Fig.4 (a) Excitation spectra ($\lambda_{\text{em}}=415\text{ nm}$) and (b) emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=315\text{ nm}$) of $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:\text{xEu}^{2+}$; (c) Dependence of concentration of Eu^{2+} on integrated fluorescent intensity in (b); (d) Emission spectra of $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:0.05\text{Eu}^{2+}$, fitted curve (dashed line) and deconvoluted Gaussian components (red solid lines) in (d)

$\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 基质中存在 $\text{Eu}^{2+}-\text{Eu}^{2+}$ 能量传递。根据 Blasse^[28] 的研究, 可利用如下公式对激活剂离子间的临界距离(R_c)进行计算:

$$R_c \approx 2[3V/(4\pi X_c Z)]^{1/3} \quad (2)$$

其中, V 表示晶胞体积; X_c 代表激活剂离子的临界浓度; Z 为晶胞中含有的阳离子格位。对于 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 而言, $V=1.05\text{ nm}^3$, $Z=2$, 由实验结果可知 $X_c=0.05$ 。利用公式 2, 计算得到 $R_c=2.71\text{ nm}$ 。当激活剂离子之间的 $R_c<0.5\text{ nm}$, 能量传递方式以交换作用为主; 而当 $R_c>0.5\text{ nm}$ 时, 能量传递方式为多极相互作用^[29]。由此可见, Eu^{2+} 在 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 基质中的能量传递方式属于多极相互作用。

$\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:0.05\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在 315 nm 激发下的发射峰为不对称峰, 如图 4d 所示。通过高斯分解分峰拟合, 可得到 2 个拟合的高斯峰, 峰值分别位于 2.82 eV ($22\,742\text{ cm}^{-1}$) 和 3.02 eV ($24\,355\text{ cm}^{-1}$) 处, 两者相差 $1\,613\text{ cm}^{-1}$, 这是 Eu^{2+} 取代 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 基质中 2 种不同配位方式的 Sr^{2+} 格位所致。van Uitert^[30] 的研究表明, Eu^{2+} 离子发射波长的位置受其所处晶体场环境的影响, 可用如下公式对其发射波长的峰位进行

估算:

$$E=Q[1-(V/4)^{1/V} \times 10^{-nE_a/r/80}] \quad (3)$$

其中, E 为稀土离子 d 带位置的能量大小 (cm^{-1}); Q 为自由离子在较低 d 带位置时的能量 ($Q=34\,000\text{ cm}^{-1}$); V 为活性阳离子的价态 (对于 Eu^{2+} , $V=2$); n 是活性阳离子周围阴离子的个数; E_a 为电子亲和能, 为常数 (eV), Eu^{2+} 取代基质中具有不同配位环境的阳离子时, E_a 会产生变化; r 是基质中阳离子 (Sr^{2+}) 的半径。由前文相纯度的分析可知, 活性阳离子 Eu^{2+} 取代了基质阳离子 Sr^{2+} 的格位。基于式 3, E 与 r , n 成正比。因此, 位于 3.02 eV 处的发射峰归属于 Eu^{2+} 取代高配位的 Sr^{2+} , 而位于 2.82 eV 的发射峰则归属于 Eu^{2+} 取代低配位的 Sr^{2+} 。

2.4 浓度猝灭机理分析

利用 Dexter 公式, 可以对 Eu^{2+} 在 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 基质中的能量猝灭机理进行分析^[31]:

$$I/I_0 = \kappa(1-\beta x^{\theta/3})^{-1} \quad (4)$$

其中, κ 和 β 为常数, x 代表激活剂 Eu^{2+} 的浓度, I 为样品的发射光强度; θ 为电多极常数, $\theta=6, 8$ 和 10 时分别对应电偶极-电偶极、电偶极-电四极和电四极-

电四极相互作用。图5为 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.05\sim 0.13$) 荧光粉 $\lg(I/x)$ 和 $\lg x$ 之间的拟合关系曲线, 由拟合斜率可推算出 $\theta=4.57$, 与6较为接近。因此, Eu^{2+} 在 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 中的能量猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用。

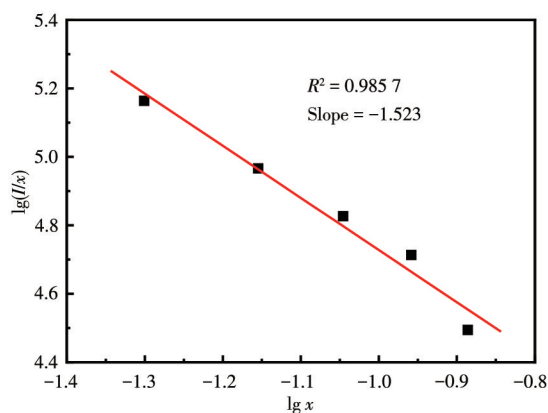


图5 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉 $\lg(I/x)$ vs $\lg x$ 曲线

Fig.5 $\lg(I/x)$ vs $\lg x$ plots in $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ phosphors

2.5 色度坐标分析

在由三基色荧光粉制备的LED器件中, 存在着绿色和红色荧光粉对蓝色荧光粉的再吸收现象, 因此需要制备高效率和高色纯度的蓝色发光荧光粉以获得高显色指数的LED器件。图6为 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:0.05\text{Eu}^{2+}$ 和商用 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) 蓝色荧光粉的色度坐标图, 相应的CIE色度坐标分别为(0.164, 0.021)和(0.142, 0.107), 可见 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:0.05\text{Eu}^{2+}$ 的色

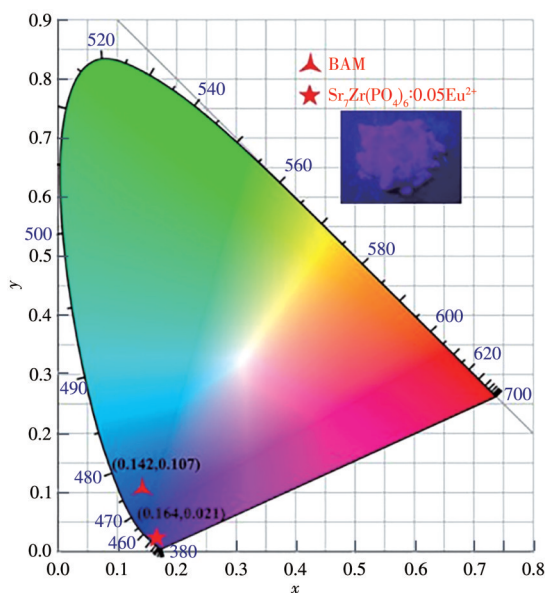


图6 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:0.05\text{Eu}^{2+}$ 和 BAM 的 CIE 色度图

Fig.6 CIE chromaticity diagram for $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:0.05\text{Eu}^{2+}$ and BAM

度坐标位于蓝色更深的区域, 表明 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:0.05\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的色纯度比 BAM 荧光粉更高。因此, $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉具有作为白光LED用蓝色荧光粉的潜质。

3 结 论

通过高温固相法, 成功合成了新型的 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉。在 315 nm 的激发下, 得到了一个以 415 nm 为中心的宽且强的发射光谱; 在 415 nm 光的监测下, 样品的激发光谱覆盖了 220~400 nm 范围内的紫外光区域, 与 UV-Vis 吸收光谱的表征结果相一致。 Eu^{2+} 在 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ 中的浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用, 能量传递的临界距离为 2.71 nm。 $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:0.05\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的 CIE 色度坐标为 (0.164, 0.021), 位于色度图中的深蓝色区域, 比商用 BAM 荧光粉具有更高的色纯度。结果表明, $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉具有作为白光LED用蓝色荧光材料的潜质。

参考文献:

- [1]Chen X A, An Y, Xiao W Q. A New Solid Solution $\text{Bi}_{1.48}\text{Eu}_{0.52}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7$ and Luminescent Properties of the $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$ Phosphors. *J. Lumin.*, **2021**,**237**:118137
- [2]Ntarisa A V, Daniel D J, Balaji D, Raja A, Kim H J, Quang N D. A Novel Blue-Emitting Phosphors ($\text{CsBaYB}_6\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$): Potential Applications in W-LEDs and X-ray Phosphors. *J. Alloys Compd.*, **2021**,**873**: 159676
- [3]Setlur A A. Phosphors for LED-Based Solid-State Lighting. *Electrochem. Soc. Interface*, **2009**,**18**:32-36
- [4]George N C, Denault K A, Seshadri R. Phosphors for Solid - State White Lighting. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2013**,**43**:481-501
- [5]Li X F, Budai J D, Liu F, Howe J Y, Zhang J H, Wang X J, Gu Z J, Sun C, Meltzer R S, Pan Z W. New Yellow $\text{Ba}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{Al}_2\text{O}_4$ Phosphor for Warm - White Light - Emitting Diodes through Single - Emitting - Center Conversion. *Light Sci. Appl.*, **2013**,**2**:e50
- [6]Jia Y C, Qiao H, Zheng Y H, Guo N, You H P. Synthesis and Photoluminescence Properties of Ce^{3+} and Eu^{2+} -Activated $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ Phosphors for Solid State Lighting. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, **14**: 3537-3542
- [7]Jiao M M, Guo N, Lv W, Jia Y C, Lv W Z, Zhao Q, Shao B Q, You H P. Tunable Blue-Greenemitting $\text{Ba}_3\text{LaNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ Phosphor with Energy Transfer for Near-UV White LEDs. *Inorg. Chem.*, **2013**, **52**:10340-10346
- [8]Hecht C, Stadler F, Schmidt P, Gvnnne J S A D, Baumann V, Schnick W. $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ - Anitridoalumosilicate Phosphor for Warm White Light (pc) LEDs with Edge-Sharing Tetrahedra. *Chem. Mater.*, **2009**,

- 21:1595-1601
- [9] Hou D J, Liu C M, Ding X M, Kuang X J, Liang H B, Sun S S, Huang Y, Ye T. A High Efficiency Blue Phosphor $\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ under VUV and UV Excitation. *J. Mater. Chem. C*, **2013**,**1**:493-499
- [10] Lizzo S, Velders A H, Meijerink A, Dirksen G J, Blasse G. The Luminescence of Eu^{2+} in Magnesium Fluoride Crystals. *J. Lumin.*, **1995**,**65**:303-311
- [11] Lv W, Hao Z D, Zhang X, Luo Y S, Wang X J, Zhang J H. Tunable Full-Color Emitting $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ Phosphors Based on Energy Transfer. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**:7846-7851
- [12] Zhang D, Zheng B F, Zheng Z B, Li L, Yang Q, Song Y H, Zou B, Zou H F. Multifunctional $\text{Ca}_9\text{NaZn}_{1-y}\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor for Full-Spectrum Lighting, Optical Thermometry and Pressure Sensor Applications. *Chem. Eng. J.*, **2022**,**431**:133805
- [13] Fulati R, Dai P. The Phase Transition and Photoluminescence Properties of $(\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x)\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ Solid-Solution Phosphors. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2021**,**10**:036005
- [14] Wang M, Xie G Y, Tang W J. Effect of $[\text{Ln}^{3+}-\text{Si}^{4+}]$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$) Cosubstitution on the Structure and Luminescence Property of $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor. *Phys. Status Solidi A*, **2021**, **219**: 2100582
- [15] Shinde K N, Dhoble S J. Europium-Activated Orthophosphate Phosphors for Energy-Efficient Solid-State Lighting: A Review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **2014**,**39**:459-479
- [16] Xie F, Cui Y X, She M, Wang X F, Liu C S. Press Dependent Electronic Structure and Optical Property of $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$. *J. Alloys Compd.*, **2021**,**883**:160870
- [17] Liu S H, Deng B, Yang J H, Liu J H, Chen J, Zeng F H, Wang H Y, Yu R J, Zhang G G. Multi-site Occupancies and Luminescence Properties of Cyan-Emitting $\text{Ca}_{9-x}\text{NaGd}_{2/3}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor for White Light-Emitting Diodes. *J. Rare Earths*, **2022**,**40**:243-252
- [18] Chen M, Lai Y Q, Zhou J G, Shi C, Li B J, Wu D W, Wang B, Ding J Y, Jiang X Y, Wu H G, Wu Q S. Near-Ultraviolet Excited Broadband Orange-Yellow Emitting $\text{Sr}_8\text{MgIn}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors for WLEDs with High Color Rendering Index. *Opt. Mater.*, **2021**,**115**:111055
- [19] Fukuda K, Matsubara H, Fukutani K, Yoshida H. Powder X-ray Diffraction Data of a New Calcium Zirconium Phosphate $\text{Ca}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$. *Powder Diffr.*, **2004**,**19**:385-387
- [20] Nair G B, Dhoble S J. White Light Emitting $\text{MZr}_4(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) Phosphors for WLEDs. *J. Fluoresc.*, **2017**,**27**:575-585
- [21] Zhang Z W, Shen P X, Wu Y N, Zhang X F, Zhang J P, Zhang W G, Wang D J. Photoluminescence Properties of a Novel Red Emitting $\text{Sr}_7\text{Zr}(\text{PO}_4)_6:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor. *Opt. Mater.*, **2014**,**37**:866-869
- [22] Huang C H, Chiu Y C, Yeh Y T, Chen T M. Novel Eu^{2+} -Activated Yellow-Emitting $\text{Sr}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7$ Phosphors for White-Light Near-Ultraviolet LEDs. *Mater. Express*, **2012**,**2**:303-310
- [23] Shannon R D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1976**,**32**:751-767
- [24] Chen P C, Zhou L Y, Mo F W, Guan A X, N. Huang, Gan Y F, Chen M Y, Zhang W. A Novel Blue Luminescent Material $\text{Sr}_6\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$. *Mater. Res. Bull.*, **2015**,**72**:191-196
- [25] Chen X, Lv F Z, Ma Y, Zhang Y H. Preparation and Spectroscopic Investigation of Novel $\text{NaAlP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors for White LEDs. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**680**:20-25
- [26] Xiao F, Xue Y N, Pan Y X, Zhang Q Y. White Light Generation in Eu- and Mn-Codoped $\text{Ca}_7\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$ Phosphor for White Light-Emitting Diodes. *Spectrochim. Acta A*, **2010**,**77**:638-642
- [27] Geng D L, Shang M M, Zhang Y, Cheng Z Y, Lin J. Tunable and White-Light Emission from Single-Phase $\text{Ca}_2\text{YF}_4\text{PO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ Phosphors for Application in W-LEDs. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, **16**:2947-2953
- [28] Blasse G. Energy Transfer between Inequivalent Eu Ions. *J. Solid State Chem.*, **1986**,**2**:207-211
- [29] Jia T J, Ci Z P, Wu Q S, Zhu G, Wang C, Wang Y H. Tunable Luminescence and Energy Transfer Investigation in $\text{Sr}_8\text{La}_2[(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{SiO}_4)_2(\text{BO}_4)_{0.5}](\text{BO}_2):\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ for White-Light-Emitting Diodes. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2015**,**4**:R78-R82
- [30] van Uitert L G. An Empirical Relation Fitting the Position in Energy of the Lower D-Band Edge for Eu^{2+} or Ce^{3+} in Various Compounds. *J. Lumin.*, **1984**,**29**(1):1-9
- [31] Xia Z G, Liu R S, Huang K W, Drozd V. $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}:\text{Eu}^{2+}$: A Green-Emitting Oxy-fluoride Phosphor for White Light-Emitting Diodes. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**30**:15183-15189