材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023053001

Sm^{3+}离子激活Y_2MgTiO_6橙红色荧光粉的制备及发光性质研究

蒋小康，高　峰，尹红梅，周恒为*

（伊犁师范大学 物理科学与技术学院 新疆凝聚态相变与微结构实验室，新疆 伊宁 835000）

摘　要： 采用溶胶-凝胶法合成了一系列橙红色发光的$Y_{2-2x}MgTiO_6$：$2xSm^{3+}$（YMT：$2xSm^{3+}$，$0\leqslant x\leqslant 0.11$）荧光粉。通过粉末X射线衍射仪（XRD）、扫描电子显微镜（SEM）、光致发光激发和发射光谱对样品进行了表征分析。结果表明，所制备的YMT：Sm^{3+}样品为纯相，无任何杂质；荧光粉颗粒尺寸为2～3 μm，分散性较好且无明显团聚。在407 nm的近紫外光激发下，样品的发射光谱在500～700 nm波长范围内存在三个显著的发射峰，分别是603 nm（$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$）和650 nm（$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$）处较强的红光，以及566 nm（$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$）处较弱的绿光。$Sm^{3+}$离子的最佳掺杂浓度为5 mol%，理论计算出$Sm^{3+}$离子的临界转移距离为1.619 nm。当$Sm^{3+}$浓度超过5 mol%时，出现明显的浓度猝灭效应，该效应归因于Sm^{3+}离子之间电四极子-电四极子（q-q）相互作用。YMT：Sm^{3+}荧光粉的CIE色度坐标位于橙红光区域，是一种具有潜在应用价值的白光LED用红色荧光粉。

关键词： 溶胶-凝胶法；近紫外激发；Sm^{3+}；橙红色荧光粉

中图分类号： TN312.8　**文章编号：** 1001－5868(2023)05－0703－06

Preparation and Luminescence Properties of Y_2MgTiO_6 Red-Orange Phosphors Activated by Sm^{3+} Ions

JIANG Xiaokang, GAO Feng, YIN Hongmei, ZHOU Hengwei

(Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matter Physics, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, CHN)

Abstract: A series of red-orange luminescent $Y_{2-2x}MgTiO_6$：$2xSm^{3+}$（YMT：$2xSm^{3+}$，$0\leqslant x\leqslant 0.11$）phosphors were synthesized by sol-gel method. The samples were characterized and analyzed by powder X-ray diffractometer（XRD），scanning electron microscopy（SEM），photoluminescence excitation and emission spectroscopy. The results show that the as-prepared YMT：Sm^{3+} exhibits a pure-phase structure with no impurity phases. The SEM images show an average diameter of about 2～3 μm for the particles and good dispersibility without overt agglomeration phenomenon. Under the excitation of a 407 nm near-ultraviolet light，the emission spectrum of YMT：Sm^{3+} phosphors has three significant emission peaks in the wavelength range of 500～700 nm，which are the stronger orange-red light emission at 603 nm（$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$）and 650 nm（$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$），and the weaker green light emission at 569 nm（$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$）. The optimal doping concentration of Sm^{3+} ions is about 5 mol%，and the theoretically calculated

收稿日期：2023－05－30.

基金项目：新疆维吾尔自治区重点实验室开放课题项目（2020D04011）；新疆维吾尔自治区物理学重点学科开放课题项目（XJZDXK-Phy202201）.

* 通信作者：周恒为　E-mail：zhw123@163.com

critical transfer distance of Sm^{3+} ions is 1.619 nm. When the concentration of Sm^{3+} exceeds 5 mol%, there is an obvious concentration quenching effect, which is attributed to the electric quadrupole-electric quadrupole (q-q) interaction between Sm^{3+} ions. The CIE chromaticity coordinates of YMT : Sm^{3+} phosphors are located in the orange-red region, indicating that it has potential application value in red phosphors for white LEDs.

Key words: sol-gel method; near-ultraviolet excitation; Sm^{3+}; orange-red phosphor

0 引言

近十年以来,基于发光效率、能耗、寿命和安全环保等方面的优势,白光 LED(W-LED)在照明领域逐渐占据了主导地位[1]。目前,商用白光 LED 大多采用的是荧光粉转换型 LED,在这种类型的白光 LED 中,荧光粉的发光特性是直接影响器件性能的关键因素[2-3]。迄今为止,商用白光 LED 有两套成熟的构架方案。第一种方案是将蓝色发光氮化铟镓(InGaN)LED 芯片和黄色发光铈激活钇铝石榴石荧光粉(YAG : Ce^{3+})相结合发出白光,但因显色指数低($CRI<85$)、色温较高($CCT\geqslant 7\,615$ K),因而应用受到一定的限制[4-5]。第二种方案是将近紫外发光芯片(NUV-LED)与三基色(蓝、绿、红)荧光粉相组合发出白光[6]。目前,商用红色荧光粉主要有两类:Y_2O_2S : Eu^{3+} 红色荧光粉和 Eu^{2+} 激活的氮硅化合物红色荧光粉。Y_2O_2S : Eu^{3+} 在近紫外光激发下发光效率不高,且在高温下其分解产物对环境有害[7]。而商用的氮化物红色荧光粉(Sr, Ca)$AlSiN_3$: Eu^{2+} 和 $M_2Si_5N_8$: Eu^{2+} (M=Ca, Sr, Ba)也有两个缺点[8-9],一是合成氮化物需要高温高压,同时还需要还原气氛等苛刻条件,二是氧化铕成本高。因此迫切需要寻找可被近紫外芯片有效激发的廉价的白光 LED 用红色荧光粉。

三价钐离子(Sm^{3+})是一种重要的红光激活剂,在近紫外光激发下,Sm^{3+} 离子的 $^4G_{5/2}\rightarrow 6HJ$ (J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2)能级跃迁产生橙色或橙红色发光[10]。Isha 等[11]通过燃烧法合成 $YAlO_3$: $x\,Sm^{3+}$ ($0.01\leqslant x\leqslant 0.04$ mol)橙红色荧光粉,在 405 nm 激发光照射下有 4 个尖锐发射峰,分别位于 568 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$), 604 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$), 652 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$)和 667($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$) nm 处。$Sm^{3+}$ 离子在 $YAlO_3$ 基质晶格中占据反演对称中心格位,Sm^{3+} 离子临界传输距离为 1.34 nm,浓度猝灭效应源于多极-多极相互作用。Xie 等[12]采用高温固相法在 1 400 ℃下制备 Sr_2YSbO_6 : $x\,Sm^{3+}$ ($0\leqslant x\leqslant 0.03$)红色荧光粉,在 405 nm 近紫外光激发下,出现 4 个显著发光峰,分别位于 560($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$), 596 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$), 643.5 ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$) 以及 705 nm($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$)。$Sm^{3+}$ 离子临界猝灭浓度为 2 mol%,浓度猝灭归因于 Sm^{3+} 离子之间的交换相互作用。$Sr_2Y_{0.98}SbO_6$: $0.020Sm^{3+}$ 样品色坐标为(0.598, 0.399),荧光寿命为 1.37 ms。Zhou 等[13]通过溶胶-凝胶法合成了 Gd_2ZnTiO_6 : Sm^{3+} 荧光粉,GZT : Sm^{3+} 在 407 nm 近紫外光激发下,样品在 603 nm 处展示极强的红色发射,该发射峰源于 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 跃迁;荧光粉浓度猝灭的机制为电偶极子-电偶极子(d-d)相互作用。当 Sm^{3+} 浓度较低时,样品呈现橙红色,随着掺杂浓度增加,样品的荧光颜色逐渐向黄橙色区域偏移。Yu 等[14]采用固相反应法合成了 $Ba_3La(PO_4)_3$: Sm^{3+} 橙红色荧光粉,其发射光谱由 Sm^{3+} 离子的尖锐发射峰组成,主要源于 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 跃迁,其中心在 563, 600, 647, 710 nm 处,最强峰位于 600 nm 处。Sm^{3+} 离子的最佳掺杂浓度约为 5 mol%,Sm^{3+} 离子的临界转移距离计算为 2.2 nm,样品的 CIE 色度坐标位于橙红色区域。Liang 等[15]通过固相法合成 $Sr_3Gd(PO_4)_3$: $x\,Ln^{3+}$ (Ln=Ce, Sm)荧光粉。研究发现 Ce^{3+} 离子和 Sm^{3+} 离子之间存在能量转移,传输机制为偶极子-偶极子相互作用,临界传输距离为 1.522 nm,Ce^{3+} 离子的猝灭浓度约为 9 mol%。色度分析表明,改变 Ce^{3+}/Sm^{3+} 的掺杂浓度比可以实现光色可调(蓝光到白光)。

双钙钛矿是钙钛矿的衍生结构,通式可表示为 $A_2BB'O_6$。双钙钛矿复合氧化物具有优异的物理性质和高温热稳定性,近年来不断有新型的双钙钛矿复合氧化物化荧光粉被开发和研究,如 Ca_2LuNbO_6 : Eu^{3+}[16], La_2LiSbO_6 : Eu^{3+}[17], Ca_2GdTaO_6 : Eu^{3+}[18], Sr_2CaMoO_6 : Eu^{3+}[19], Ca_2MgWO_6 : Bi^{3+}[20], Gd_2ZnTiO_6 : Dy^{3+}[21] 等。双钙钛矿复合氧化物已成为稀土离子掺杂发光材料常用的基质材料之一,其发光颜色也几乎包含了可

见光谱范围。目前，Sm^{3+} 离子激活双钙钛矿 Y_2MgTiO_6(YMT)橙红色荧光粉尚未见报道。本研究采用溶胶-凝胶法合成一种新型的 Sm^{3+} 激活 YMT 橙红色荧光粉，并对样品的晶体结构和微观形貌进行表征和分析，比较不同浓度的 Sm^{3+} 掺杂样品的室温荧光光谱，研究 Sm^{3+} 离子在 YMT 基质中的晶格占位以及浓度猝灭效应机制。

1　实验

1.1　样品制备

采用溶胶凝胶法合成 $Y_{2-2x}MgTiO_6$ ：$2xSm^{3+}$ (x＝0，0.01，0.03，0.05，0.07，0.09，0.11，摩尔浓度)荧光粉。按照化学计量比称取一定量的 $YN_3O_9 \cdot 6H_2O$(99.99%)，$C_4H_6MgO_4 \cdot 4H_2O$(99.98%)，$SmN_3O_9 \cdot 6H_2O$(99.99%)和 $C_3H_8O_3$(99.5%)，充分溶解于去离子水中得到溶液 A。将一定量的 $C_{12}H_{28}O_4Ti$(99.5%)滴加至 C_2H_6O(99.5%)中得到溶液 B，将 B 溶液缓慢滴入 A 溶液中并不断搅拌得到透明溶液 C。将 C 溶液在 80 ℃下保持 10 h，获得透明胶状物，继续升温至 200 ℃保持 12 h 获得棕褐色干胶。将前驱体干胶研磨后放入刚玉坩埚，在管式电炉中加热至 600 ℃并保持 4 h，然后升温至 1 200 ℃并保持 6 h，最后自然冷却至室温，收集最终产物。

1.2　样品表征

X 射线衍射分析仪(XRD，丹东方圆仪器有限责任公司 DX-2600 型)，测试参数：铜靶，电压 30 kV，电流 20 mA。扫描电子显微镜(SEM，北京中科科仪股份有限公司 KYKY-2008B 型)，放大倍数为 4 000 倍。荧光分光光度计(PL，Perkin Elme 公司 LS-55 型)测量样品的激发光谱与发射光谱，以上测试均在室温下进行。

2　结果与讨论

2.1　物相与形貌分析

通过 GSAS 软件对 YMT：0.10 Sm^{3+} 样品的 XRD 衍射谱进行拟合[22-23]，结果如图 1 所示。理论计算结果与实验结果近乎一致，证明在 YMT 基质中引入 Sm^{3+} 离子不会产生任何二次相或其他附加衍射峰。晶体结构参数为：a＝0.532 67 nm，b＝0.562 73 nm，c＝0.767 06 nm；β＝90.21°，拟合因子：R_P＝9.78%，R_{WP}＝11.56%，数值相对较小，满足精修结果要求，说明精修结果可信。

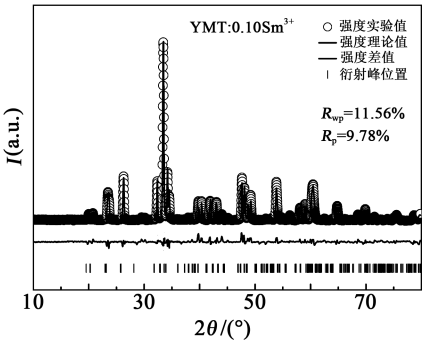

图 1　YMT：0.10Sm^{3+} 的 XRD 结构精修图谱

为了探索 Sm^{3+} 离子浓度对样品晶体结构和纯度的影响，设计不同组分的 YMT：Sm^{3+} 样品并进行 XRD 测试。如图 2 所示，样品均为单斜晶系双钙钛矿结构，不同浓度 Sm^{3+} 掺杂样品的 XRD 衍射谱中衍射峰的峰形和位置基本一致，未见额外的衍射峰，说明所有组分 YMT：Sm^{3+} 荧光粉均为纯相，少量 Sm^{3+} 掺杂并没有改变 YMT 基质的晶体结构。

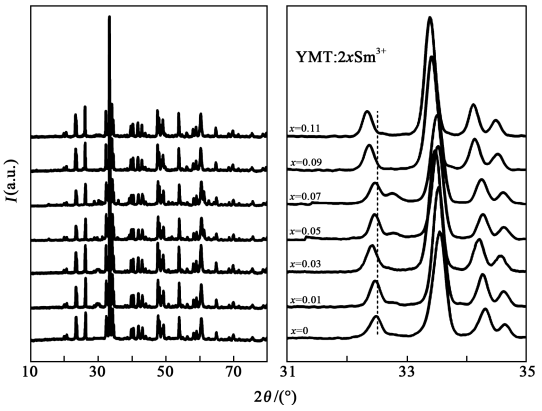

图 2　YMT：$2xSm^{3+}$ (x＝0～0.11)荧光粉的 XRD 图谱

此外，从 31°～35°的局部放大图可知，随着 Sm^{3+} 掺杂浓度增加，衍射峰逐渐向低角偏移，表明 Sm^{3+} 掺杂浓度增大，晶格发生畸变，晶格常数增大。而根据布拉格公式：$2d\sin\theta = k\lambda$，当波长 λ 和反射级数 k 不变，晶面间距 d 随衍射角 θ 减小而增大。显然，在 YMT 基质中，离子半径较大的 Sm^{3+} (r＝0.096 nm)取代半径较小的 Y^{3+} (r＝0.09 nm)，导致晶格常数增大，这与 XRD 数据分析中衍射峰往低角度偏移的结果一致，说明 Sm^{3+} 成功取代 Y^{3+} 并占据其格点。

图 3 是典型样品 YMT：0.10Sm^{3+} 荧光粉的 SEM 扫描电镜照片。如图所示，样品为不规则的颗粒，粒径尺寸为 2～3 μm，颗粒之间随机分布无明显的团聚现象。

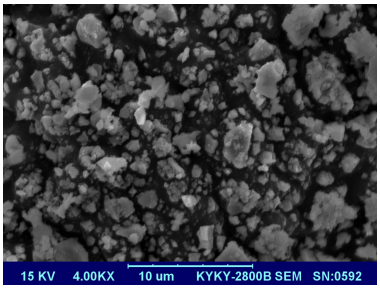

图 3 YMT：0.10Sm^{3+} 荧光粉的 SEM 图

2.2 发光性能分析

如图 4 所示，在右图激发光谱中，300～500 nm 间出现 8 个显著的激发峰，分别为：347($^6H_{5/2}\rightarrow{}^4H_{9/2}$)，365($^6H_{5/2}\rightarrow{}^4D_{3/2}$)，377 ($^6H_{5/2}\rightarrow{}^4D_{1/2}$)，407 ($^6H_{5/2}\rightarrow{}^4F_{7/2}$)，421($^6H_{5/2}\rightarrow{}^4M_{19/2}$)，442($^6H_{5/2}\rightarrow{}^4G_{9/2}$)，464($^6H_{5/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$)，476 nm($^6H_{5/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$)[23-24]。在近紫外光波长范围内，以 407 nm 处对应的激发峰相对强度最大，说明 YMT：0.10Sm^{3+} 荧光粉可以有效地被 407 nm 的近紫外光激发。

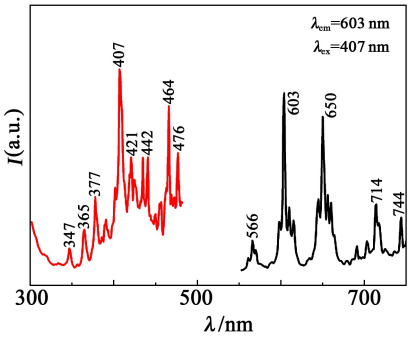

图 4 室温下 YMT：0.10Sm^{3+} 的激发光谱和发射光谱图

图 4 左图给出室温下 YMT：0.10Sm^{3+} 荧光粉的发射光谱，激发波长为 407 nm。由图可知，在 407 nm 近紫外光激发下，发射光谱出现 4 个 Sm^{3+} 离子特征发射峰，分别位于 566($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$)，603($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$)，650($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$)和 714 nm($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$)处[23]，其中$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 对应的橙红色发射峰强度最高。

基于宇称选择定则，当 Sm^{3+} 离子在晶格中占据反演对称中心格位，则以$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$ 磁偶极跃迁为主，辐射出橙光(566 nm)，反之，Sm^{3+} 离子若占据非反演对称中心格位，则以$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 电偶极跃迁为主，辐射出橙红光(603 nm)。如图 4 所示，603 nm 处的橙红光发射强度远远大于 566 nm 处的橙光，说明 Sm^{3+} 离子在 YMT 晶格中占据非反演对称中心格位。这与 XRD 分析结果一致，在单斜相 YMT 基质中 Sm^{3+} 离子取代部分 Y^{3+} 离子，占据对称性低的格点。

考虑到掺杂浓度会对样品的发光性能有着至关重要的影响，因此在室温下测试了不同掺杂浓度的 YMT：2$x$$Sm^{3+}$ 荧光粉的发射光谱，激发波长为 407 nm，测试结果如图 5 所示。当改变 Sm^{3+} 离子浓度时，YMT：Sm^{3+} 发射峰的强度发生显著的变化，但发射峰的形状和位置基本没有发生改变。

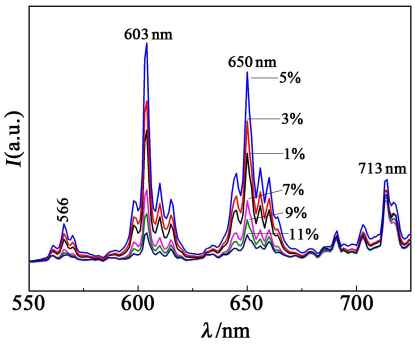

图 5 室温下 YMT：2$x$$Sm^{3+}$ (x=0.01～0.11)荧光粉的发射光谱图

随着 Sm^{3+} 离子掺杂浓度的增加，发射荧光强度逐渐增大；当 x=0.05 时，发射光谱的强度达到最大值，之后发射强度随 Sm^{3+} 离子浓度增加而减弱，出现明显的浓度猝灭现象。这是因为当 Sm^{3+} 离子掺杂浓度较高时，Sm^{3+} 离子之间的距离明显缩短，相邻 Sm^{3+} 离子之间的能级发生交叉弛豫，从而引发浓度猝灭效应。根据 Blasse 等的理论[24]，临界距离 R_C 可以定性确定浓度猝灭效应中的能量传递机制。当 R_C＜0.5 nm 时，交叉弛豫占主导；当 R_C＞0.5 nm 时，多极子之间的相互作用占主导。

$$R_C \approx 2\left(\frac{3V}{4\pi X_c Z}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{1}$$

式中，V 为基质材料的晶胞体积，X_c 为临界猝灭浓度，Z 为晶胞中的阳离子数目。在这里，基质晶胞体积 V=0.229 924 nm^3，临界猝灭浓度 X_c=0.05，Z=2；代入式(1)可求出 R_C=1.619 nm。显然，YMT：0.10Sm^{3+} 荧光粉的 R_C 远大于 0.5 nm，因此，多极子相互作用在浓度猝灭中起到主导作用。

根据 Dexter 理论[25]，激活离子发光强度 I 与掺杂浓度 x 存在如下关系：

$$I/x = k\left[1+\beta(x)^{\theta/3}\right]^{-1} \tag{2}$$

对于同一种基质材料，β，k 为确定的常数，θ 为多极子相互作用因数，当 θ 取 6，8，10 时分别对应电偶极子-电偶极子(d-d)、电偶极-电四极(d-q)和电四极-电四极(q-q)相互作用。对式(2)两端取对数得：

$$\lg(I/x)=\lg(k/\beta)-\theta/3\lg(x) \tag{3}$$

通过线性拟合 $\lg(I/x)$和 $\lg(x)$的关系，计算其斜率：$-\theta/3$，就可以确定多极子之间相互作用类型。线性拟合结果如图 6 所示，易知斜率 $-\theta/3=-3.334\,1$，故 θ 值最接近 10，说明 YMT：Sm^{3+} 荧光粉的浓度猝灭效应机制为电四极子-电四极子(q-q)相互作用。

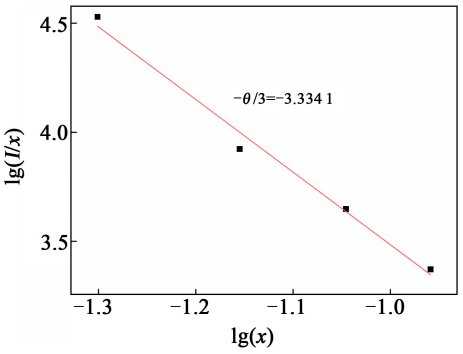

图 6　$\lg(I/x)$和 $\lg(x)$的线性关系

图 7 为样品 YMT：$0.10Sm^{3+}$ 在 407 nm 激发、603 nm 监测下的荧光衰减曲线，黑色曲线为三指数拟合衰减曲线，拟合方程[26]如下：

$$I(t)=I_0+A_1e^{-\frac{t}{t_1}}+A_2e^{-\frac{t}{t_2}}+A_3e^{-\frac{t}{t_3}} \tag{4}$$

$$\tau=\frac{A_1^2t_1^2+A_2^2t_2^2+A_3^2t_3^2}{A_1t_1+A_2t_2+A_3t_3} \tag{5}$$

式中，I 为样品的发光强度；t 为时间；t_1，t_2 和 t_3 为荧光寿命，τ 为平均荧光寿命。通过拟合可知 Sm^{3+} 的平均寿命为 0.193 ms。

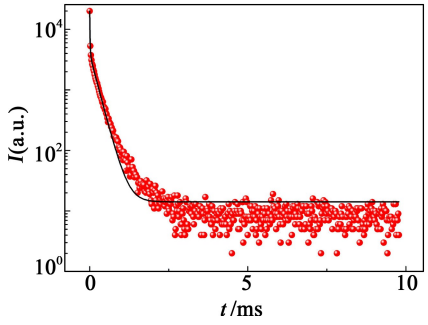

图 7　YMT：$0.10Sm^{3+}$ 的荧光衰减曲线

2.3　样品的色坐标

图 8 为 YMT：$2xSm^{3+}$ 荧光粉的 CIE 色图，激发波长为 407 nm。由图可知，当激活离子 Sm^{3+} 浓度较低时，样品呈现橙黄色，随掺杂浓度增加，样品的荧光颜色逐渐开始向橙红色区域发生细微的偏移。当 Sm^{3+} 离子的浓度 $x=0.05$ mol 时，YMT：$0.10Sm^{3+}$ 荧光粉 CIE 色坐标为(0.591 7，0.407 6)，与标准红光色坐标较为接近，表明 YMT：Sm^{3+} 是很有潜力的白光 LED 用红色荧光粉。

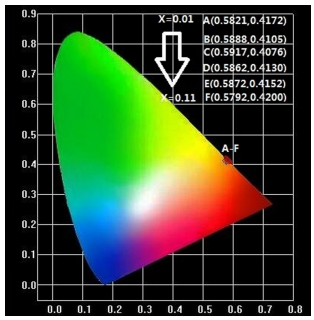

图 8　YMT：$2xSm^{3+}$ ($x=0.01$，0.03，0.05，0.07，0.09，0.11)荧光粉的色坐标图

3　结论

在 1 200 ℃下，通过溶胶-凝胶法成功合成具有双钙钛矿结构的 YMT：$2xSm^{3+}$ ($x=0$，0.01，0.03，0.05，0.07，0.09，0.11)荧光粉。(1)XRD 证实 YMT 为单斜相，无其他杂质。Sm^{3+} 离子成功取代 Y^{3+} 离子并占据其格点。样品为不规则的 2～3 μm 颗粒、具有较好的分散性，无明显团聚。(2)在 407 nm 近紫外光的激发下，样品于 603 nm 处展示了极强的红色发射，该发射峰源于 Sm^{3+} 离子的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 跃迁，当 Sm^{3+} 离子浓度超过 5 mol%时，出现明显的浓度猝灭现象，归因于电四极子-电四极子相互作用。(3)YMT：$0.10Sm^{3+}$ 荧光粉 CIE 色坐标为(0.591 7，0.407 6)，与标准红光色坐标较为接近，显示其在白光 LED 用红色荧光粉中具有潜在的应用价值。

参考文献：

[1] Enongene K E, Murray P, Holland J, et al. Energy savings and economic benefits of transition towards efficient lighting in residential buildings in Cameroon [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 78: 731-742.

[2] Xia M, Ju Z, Yang H, et al. Red-emitting enhancement by inducing lower crystal field symmetry of Eu^{3+} site in $CaWO_4:Eu^{3+}$ phosphor for n-UV w-LEDs[J]. J. Alloy. Compd., 2018, 739(6): 439-446.

[3] Yin Y, Zhu M, Zhang Y, et al. Achievement of high-efficiency sunlight-like emission in $Rb_2CaP_2O_7:Ce^{3+},Eu^{2+}$ phosphors[J]. J. of Luminescence, 2022, 242: 118547.

[4] Anant A S. Phosphors for LED-based solid-state lighting[J]. Electrochemical Society Interface, 2009, 18(4): 32-36.

[5] Ke L, Shen C. White light LED based on YAG：Ce^{3+} and YAG：Ce^{3+}, Gd^{3+} phosphor [J]. Proc. of SPIE, 2010, 7658: 76583K.

[6] Kang X, Lu S, Wang H, et al. Tricolor- and white light-emitting $Ce^{3+}/Tb^{3+}/Mn^{2+}$-coactivated $Li_2Ca_4Si_4O_{13}$ phosphor via energy transfer[J]. ACS Omega, 2018, 3(12): 16714-16720.

[7] 洪 峰. 过渡金属锰离子激活的红色荧光粉的可控合成与发光性能[D]. 长春：长春理工大学，2021.
Hong Feng. Controllable synthesis and luminescent properties of transition metal manganese ion activated red phosphors[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technol., 2021.

[8] Zhu J, Wang L, Zhou T, et al. Moisture-induced degradation and its mechanism of $(Sr,Ca)AlSiN_3:Eu^{2+}$, a red-color-converter for solid state lighting[J]. J. Mater. Chem. C, 2015, 3(13): 3181-3188.

[9] Li H. Synthesis and luminescence properties of orange-red-emitting $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ (M=Ca,Sr,Ba) light-emitting dilde conversion phosphors by a simple nitridation of MSi_2 [J]. Inter. J. of Appl. Ceram. Technol., 2009, 6(4): 459-464.

[10] Jamalaiah B C, Madhu N. Orange-red fluorescence features of $SrAl_2O_4:Sm^{3+}$ phosphors[J]. Functional Materials Lett., 2021, 14(1): 2151007.

[11] Isha G, Pawan K, Sitender S, et al. Phase recognition, structural measurements and photoluminescence studies of reddish-orange-emissive $YAlO_3:Sm^{3+}$ perovskite nanophosphors for NUV energized WLEDs[J]. J. of Molecular Structure, 2022, 1267: 133567.

[12] 谢岚驰，罗 新，杨伟斌，等. Sm^{3+}掺杂Sr_2YSbO_6红色荧光粉的制备及发光性能研究[J]. 化工新型材料，2022，50(9)：84-88.
Xie Lanchi, Luo Xin, Yang Weibin, et al. Preparation and luminous performance analysis of Sm^{3+} doped Sr_2YSbO_6 red phosphor[J]. New Chemical Material, 2022, 50(9): 84-88.

[13] 周 琦，张王曦月，蒋小康，等. $Gd_2ZnTiO_6:Sm^{3+}$荧光粉的制备及发光性能研究[J]. 化工新型材料，2022，50(4)：132-136.
Zhou Qi, ZhangWang Xiyue, Jiang Xiaokang, et al. Preparation and photoluminescence of $Gd_2ZnTiO_6:Sm^{3+}$ phosphor[J]. New Chemical Material, 2022, 50(4): 132-136.

[14] Yu R, Noh H M, Moon B K. Photoluminescence characteristics of Sm^{3+} doped $Ba_3La(PO_4)_3$ as new orange-red emitting phosphors[J]. J. of Luminescence, 2014, 145: 717-722.

[15] Liang B, Yi S, Hu G. Synthesis and research of rare earth-doped color tunable $Sr_3Gd(PO_4)_3$ phosphors[J]. Inter. J. of Modern Physics B, 2019, 33(18): 1950201.

[16] Huang X, Sun Q, Devakumar B. Preparation, crystal structure, and photoluminescence properties of high-brightness red-emitting $Ca_2LuNbO_6:Eu^{3+}$ double-perovskite phosphors for high-CRI warm-white LEDs[J]. J. of Luminescence, 2020, 225: 117373.

[17] Gu D, Du K, Qin L, et al. Eu^{3+}-activated perovskite La_2LiSbO_6: Efficient photoluminescence and initial rise time on decay curve for potential thermometry[J]. Materials Letters, 2016, 177(15): 64-67.

[18] Wang S, Sun Q, Devakumar B, et al. Novel highly efficient and thermally stable $Ca_2GdTaO_6:Eu^{3+}$ red-emitting phosphors with high color purity for UV/blue-excited WLEDs[J]. J. Alloy. Compd., 2019, 804: 93-99.

[19] Sivakumar V, Varadaraju U V. A promising orange-red phosphor under near UV excitation[J]. Electrochemical and Solid-State Lett., 2006, 9(6): H35.

[20] Cao R, Quan G, Shi Z, et al. A double perovskite $Ca_2MgWO_6:Bi^{3+}$ yellow-emitting phosphor: Synthesis and luminescence properties[J]. J. of Luminescence, 2017, 181: 332-336.

[21] 蒋小康，周 琦，张王曦月，等. $Gd_2ZnTiO_6:Dy^{3+}$白光荧光的制备及荧光性质的研究[J]. 化工新型材料，2022，50(6)：281-285.
Jiang Xiaokang, Zhou Qi, ZhangWang Xiyue, et al. Synthesis and property of $Gd_2ZnTiO_6:Dy^{3+}$ white phosphor[J]. New Chemical Material, 2022, 50(6): 281-285.

[22] 李金琼. 锰(Ⅳ)与稀土离子共激活钛酸镁钇红外发光材料的制备及能量传递机理[D]. 赣州：江西理工大学，2019.
Li Jinqiong. Synthesis and energy transfer mechanism of Y_2MgTiO_6 infrared luminescent materials co-activated by manganese(Ⅳ) and rare earth ions[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technol., 2019.

[23] 柴小君，王明华，李金琼，等. $Y_2MgTiO_6:Mn^{4+}/Nd^{3+}$的制备及近红外发光性能[J]. 有色金属科学与工程，2020，11(6)：48-56.
Chai Xiaojun, Wang Minghua, Li Jinqiong, et al. Preparation and near-infrared luminescence properties of $Y_2MgTiO_6:Mn^{4+}/Nd^{3+}$[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(6): 48-56.

[24] Blasse G. Energy transfer in oxidic phosphors[J]. Phys. Lett. A, 1968, 28(6): 444-445.

[25] Van Uitert LG. Characterization of energy transfer interaction between rare earth ions[J]. J. of the Electrochemical Society, 1967, 114: 1048-1053.

[26] Perumal R N, Lopez A X, Subalakshmi G. Synthesis and luminescence property of Bi^{3+} and Dy^{3+} ions doped MLa_2O_4 (M= Ba, Sr and Ca) phosphors for LEDs application[J]. Optik, 2019, 179: 1001-1008.

作者简介：

蒋小康(1984—)，男，湖南省邵阳市人，硕士，副教授，从事半导体光电材料方面的研究；

周恒为(1968—)，女，博士，教授，研究方向为凝聚态相变与微结构，已发表论文30余篇，其中被Sci收录20余篇。