

红色荧光粉 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 的 发光性能和能量转移

隆金桥 刘真珍 阳 婷 郑丽雪 欧阳思铭 孙榕励

(百色学院化学与环境工程学院,广西高校重点学科—材料物理与化学,百色 533000)

摘 要 采用共沉淀法制备了一系列 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : \text{Eu}^{3+}$, 并对荧光粉进行了 X 射线衍射仪和荧光光谱仪分析。结果表明: 荧光粉为一混晶, 由 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ 和 MoO_3 组成。荧光粉在 465nm 的激发下, 在 617nm 处产生强的红光发射, 发射光谱在 617nm 处的强度是激发光谱在 465nm 处强度的 2.26 倍。这是因为在 465nm 的激发下, Eu^{3+} 的能量从磁偶极中心转移到电偶极中心, 使 617nm 处发光增强。对蓝光激发白光 LED 而言, $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 是具有一定应用前景的红色荧光粉。

关键词 无机化合物, 能量转移, 荧光粉, 光学性能

Optical property and energy transfer in the red phosphor $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : \text{Eu}^{3+}$

Long Jinqiao Liu Zhenzhen Yang Ting Zheng Lixue Ouyang Siming Sun Rongli

(College of Chemistry & Environment Engineering, Baise University, Guangxi Colleges and Universities Key Subject of Material Physics and Chemistry, Baise 533000)

Abstract A series of $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ phosphors were prepared by coprecipitation method, and analyzed by XRD and PL. The results showed that the phosphors had mixture crystalline phases of $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ and MoO_3 . The phosphors excited by 465nm, and exhibited strong red emission peak at 617nm. Emission spectrum (PL) intensity at 617nm was 2.26 times as high as excitation spectrum (PLE) intensity at 465nm. It was because that cooperative energy transfers from MD center to ED- Eu^{3+} excited by 465nm, enhanced photoluminescence at 617nm. $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ was a red-emitting phosphor which had application prospect for blue-based white LED.

Key words inorganic compound, energy transfer, phosphor, optical property

现已被公认的本世纪新光源白光 LED, 具有节能、绿色环保、寿命长、体积小和发光效率高等优点, 广泛应用于照明和显示领域中^[1-3]。当前实现白光 LED 的主要方案是采用 InGa 芯片 (370~410nm) 与三基色荧光粉 (红、绿、蓝) 组合发出白光^[4], 而蓝光 LED 用 GaN 芯片 (450~470nm) 与绿色、红色荧光粉组合^[5]。研究相对较多的是蓝色和绿色荧光粉, 技术也相对成熟, 目前在白光 LED 中, 能被近紫外或蓝光 LED 芯片有效激发的红色荧光粉较为缺乏, 导致其显色性偏差, 阻碍了白光 LED 照明的应用和发展^[6]。

高稳定性和良好的发光性能是钼酸盐具有的明显优点, 而钼酸盐掺杂稀土 Eu^{3+} 的光学材料能发生

Eu^{3+} 有效的 $f-f$ 跃迁, 其激发波长与 LED 芯片的光输出波长匹配, 能够同时被紫外光和可见光激发, 并传递给掺杂在钼酸盐基体中的 Eu^{3+} , 使其发射出红光, 成为当前 LED 用红色荧光粉研究的热点^[7-9]。目前, 报道 Eu^{3+} 掺杂的钼酸盐荧光粉有如下体系: $\text{La}_2\text{MoO}_6 : \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Pr}, \text{Tb}$)^[10]; $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_6$ ^[6]; $\text{Y}_2\text{MoO}_6 : \text{Eu}^{3+}$ ^[11]; $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ^[12]; $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{MoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ^[13]; $\text{Gd}_{0.4}(\text{MoO}_4)_3 : 1.6\text{Eu}^{3+}$ ^[14]; $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ ^[15]; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ ^[16]; $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$ ^[17]。这些荧光粉都能被近紫外或蓝光激发, 发射红光。以 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3$ 为基质荧光粉的研究尚未见报道。本研究采用共沉淀法制备了 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot$

基金项目: 广西高校科研重点项目 (KY2015ZD117); 2017 年国家级大学生创新创业计划立项项目 (201710609004)

作者简介: 隆金桥 (1970-), 男, 副教授, 主要从事无机材料的合成及性能研究。

$\text{MoO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,研究了荧光粉的发光性能和能量转移。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铈 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (99.99%); 钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸锆 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, 均为分析纯,山西西亚化学工业有限公司。

微波炉(M1-211A 型),广东美的厨房电器制造有限公司;马弗炉(TM-0610 型),北京盈安美诚科学仪器有限公司;荧光分光光度计(PL,F-7000 型),日立高新技术公司,室温,激发源氙灯;X 射线粉末衍射仪(XRD,Rigaku D/max 2500V 型),日本理学公司。

1.2 前驱体 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{MoO}_3$ 的制备

按一定化学计量比用分析天平准确称取钼酸铵和硝酸锆,分别在烧杯中用水溶解,然后将硝酸锆溶液缓慢滴加到钼酸铵溶液中,边滴边搅拌,产生白色沉淀物。静置 2h,抽滤,先用蒸馏水洗至 3 次,再改用 95% 乙醇洗至 2 次。将得到的沉淀在 120℃ 下干燥 2h,即得前驱体。

1.3 荧光粉 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{MoO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的制备

分别取 1.5g 前驱体加入不同量的硝酸铈($x = 0.2\text{mmol}$ 、 0.4mmol 、 0.6mmol 、 0.8mmol 、 1.0mmol 和 1.3mmol),研磨 30min。将各组样品用高火微波加热 30min。取出样品,冷却至室温,研磨,使样品颗粒大小均匀,得荧光粉 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{MoO}_3:x\text{Eu}^{3+}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{MoO}_3:0.8\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图。由图可知, $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{MoO}_3:0.8\text{Eu}^{3+}$ 含有两个组分,它们分别是 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (PDF # 77-1784) 和 MoO_3 (PDF # 05-0508)。另外,图中并没有发现

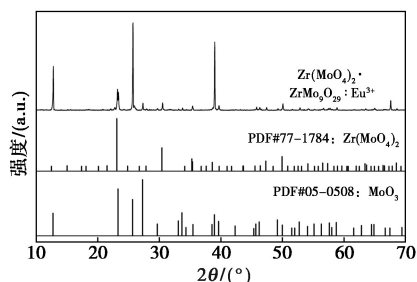


图 1 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{MoO}_3:0.8\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图

Eu^{3+} 的衍射峰,这表明 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ 掺入少量的 Eu^{3+} 并没有引起基质的晶格结构变化,激活剂 Eu^{3+} 已经成功进入 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ 晶格中^[18]。

2.2 PL 分析

2.2.1 激发光谱和发射光谱分析

在化合物中, Eu^{3+} 有两种形态存在:一种是占据严格遵守反演中心的格位;另一种是处于偏离反演中心的格位。不同的存在形态会导致 Eu^{3+} 不同的发光现象,占据严格遵守反演中心格位的对称性高,主要发射橙色光,在发射光谱上表现为 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁最强。处于偏离反演中心格位的对称性低,主要发红色光,表现为 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁所对应的发射峰最强。

$\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{MoO}_3:0.8\text{Eu}^{3+}$ 的光性能图见图 2(a)。由图 2(a)可知, $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{MoO}_3:0.8\text{Eu}^{3+}$ 的最强发射峰位于 617nm 处,归属于($^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$)电偶极跃迁,在晶体结构中,属于红光发射峰最强。 Eu^{3+} 处在晶体场对称低的位置,导致超灵敏跃迁 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 的发射强度强于其他跃迁强度。 Eu^{3+} 的特征激发峰分别位于 392nm、465nm 和 534nm 处,其中 465nm 的强度比在 392nm 的强度要强得多,465nm 处的激发强度是 392nm 处强度的 2.96 倍。因此,荧光粉 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{MoO}_3:0.8\text{Eu}^{3+}$ 可用于通过蓝光(450~470nm)激发的发光二极管中。用 392nm 和 465nm 作为激发波长,样品的发射光谱形貌大致相同,存在 4 个发射峰,分别位于 589nm、617nm、647nm 和 697nm 处,属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_j$ ($j=1,2,3,4$) 跃迁^[19-20]。由 464nm 激发产生的发射峰强度大于由 392nm 激发产生的发射峰强度,前者是后者的 10.61 倍。而激发光谱 392nm 处的强度是其发射光谱强度的 0.63 倍,发射光谱在 617nm 处的强度是激发光谱在 464nm 处强度的 2.26 倍。这种现象与文献[21-23]报道相似,表明在 464nm 激发的发射光谱图中,电子在 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 之间发生了转移,导致在 617nm 发射光谱强度的增加($^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 跃迁的增强)。

由图 2(b)可知,当 Eu^{3+} 的电子被 392nm 和 465nm 激发到 $^5\text{L}_6$ 和 $^5\text{D}_2$ 能级,并通过无辐射弛豫(NR)跃迁到 $^5\text{D}_0$ 能级,然后再跃迁到 $^7\text{F}_j$ ($j=1,2,3,4$) 产生发射光谱。在这里,电偶极跃迁和磁偶极跃迁产生的光谱应该是一样的,发射光谱在 617nm 的强度高于在 590nm 的强度,但是 465nm 激发的发射光谱强度是它本身强度的 2.26 倍,且 465nm 激发产生的发射峰强度是由 392nm 激发产生的发射

峰强度的 10.61 倍。这种现象的产生值得我们去探究。

Eu^{3+} 的发光具有量子剪裁现象已经有了报道, 这些现象的产生都是以 Gd^{3+} 为主要基质, 组成 $\text{Gd}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ 离子对, $\text{Gd}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ 之间通过交叉驰豫进行能量交换^[24-26]。 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : 0.8\text{Eu}^{3+}$ 体系虽然没有 Gd^{3+} , 但 Eu^{3+} 有磁偶极中心和电偶极中心。另外, Eu^{2+} 自身能量转移现象在 $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ ^[18]、 $\text{NaBaPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ ^[27] 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ ^[28] 体系中已被发现。因此, Eu^{3+} 的能量从磁偶极中心(MD- Eu^{3+})转到电偶极中心(ED- Eu^{3+})上是是可以实现的, 从而引起发光强度的增强。由图 2(c) 可知, 在 465nm 激发下, Eu^{3+} 能量从磁偶极中心(MD- Eu^{3+})转到电偶极中心(ED- Eu^{3+})上。当处于基态 Eu^{3+} 被 465nm 激发到达 $^5\text{D}_2$ 能级, 并通过无 NR 跃迁到 $^5\text{D}_0$ 能级, $^5\text{D}_0$ 能级的部分能量由磁偶极中心(MD- Eu^{3+})转移到相邻的电偶极中心(ED- Eu^{3+}), 从而引起发射光谱在 617nm 处强度大于发射光谱在 464nm 处的强度。

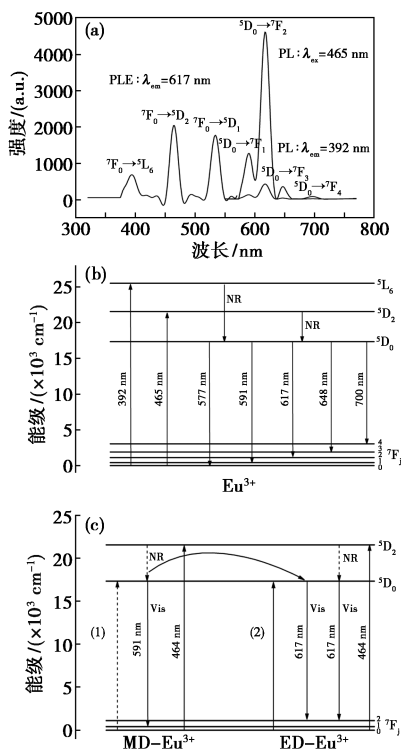


图2 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : 0.8\text{Eu}^{3+}$ 的光性能图
[(a) $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : 0.8\text{Eu}^{3+}$ 激发和发射光谱图;
(b) Eu^{3+} 被 392nm 和 465nm 激发的能级图; (c) 在 465nm
激发下, 能量由 Eu^{3+} 磁偶极中心向电偶极中心转移图]

2.2.2 Eu^{3+} 掺杂量对荧光粉发光性能的影响

Eu^{3+} 掺杂量对荧光粉发光性能的影响见图 3。

由图可知, Eu^{3+} 在 617nm 处发射红光, 且发光性能取决于 Eu^{3+} 浓度 x 。实验发现: 掺杂不同浓度的 Eu^{3+} 开始时, 样品的发射光谱和激发光谱强度随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加而增强。当 Eu^{3+} 掺杂量达到 0.8mmol 时, 发光强度达到最大, 其后逐步增加 Eu^{3+} 掺杂量发光强度迅速降低; 由图中插图也可以看出, Eu^{3+} 掺杂量对激发光谱在 465nm 处强度的变化和发射光谱在 617nm 处强度的变化是一致的, 只存在强度的不同。当 Eu^{3+} 掺杂量超过 0.8mmol 时, $\text{MoO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 的激发和发射都呈下降趋势。文献[29-30]报道钨、钼酸盐掺杂稀土元素的研究中, Eu^{3+} 掺杂量增大, 会引起浓度猝灭现象。

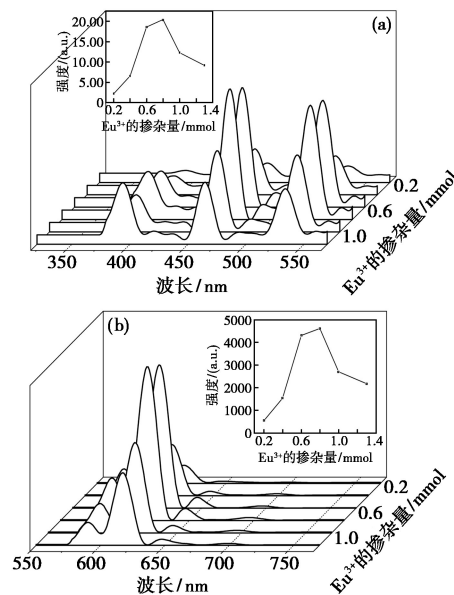


图3 Eu^{3+} 掺杂量对荧光粉发光性能的影响

[(a) 荧光粉 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : x\text{Eu}^{3+}$ 激发光谱图, 插图为 617nm 扫描下激发光谱在 465nm 处的吸收强度曲线图; (b) 荧光粉 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : x\text{Eu}^{3+}$ 激发光谱图 (插图是在 465nm 激发下, 发射光谱在 617nm 处的吸收强度曲线图)]

计算 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : 0.8\text{Eu}^{3+}$ 在 464nm 激发下发射光谱的色坐标为 $X=0.63, Y=0.36$, 接近于标准红光的色坐标 (0.67, 0.33)。而 R ($R = 617\text{nm}$ 处的大峰面积/590nm 处的小峰面积) 值为 3.808, R 值越大, 红色越纯。这与以前的分析相同, 说明所合成的红色 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : 0.8\text{Eu}^{3+}$ 具有很高的色纯度。

3 结论

采用共沉淀法制备了一系列的 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 经 XRD 分析, 样品由 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ 和 MoO_3 组成, 是一混合晶型。研究结

果表明:(1)荧光粉可被 392nm 和 465nm 激发, 465nm 是强的激发光谱;(2)发射光谱图在 617nm 的强度高于激发光谱在 464nm 的强度,被 464nm 激发的发射光谱在 617nm 的强度是激发光谱在 464nm 强度的 2.26 倍,荧光粉在 464nm 激发下,产生了 Eu^{3+} 格位之间的能量转移,发射强度增大。荧光粉 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_3 : x\text{Eu}^{3+}$ 可用于蓝光激发白光 LED 方案中,改善白光色温高,显色指数低的关键问题,该红色荧光粉具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Sun X Y, Hao Z D, Li C J, et al. Enhanced orange-red emission by using Mo codoped in $\text{Ba}_2\text{WO}_6 : \text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ phosphor under near UV excitation[J]. J Lumin, 2013, 134(1): 191-194.
- [2] Liu Y, Lu Z G, Gu Y Y, et al. Hydrothermal-assisted ion exchange synthesis and photoluminescence of Li^+ and Eu^{3+} co-doped $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ as near-UV type red phosphors[J]. J Lumin, 2012, 5(132): 1220-1225.
- [3] Shen X Q, Li L L, He F L, et al. Effects of doped Li^+ and Eu^{3+} ions content on structured luminescent properties of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-2x}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+x}$ red emitting phosphors for white LEDs[J]. Mater Chem Phys, 2012, 132: 471-475.
- [4] Yang Z P, Liu Y F, Wang L W, et al. Luminescence properties of the single white emitting phosphor $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ co-doped $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ [J]. Acta Phys Sin, 2007, 56(4): 546-550.
- [5] Huh Y, Park J, Kweon S, et al. Phosphor converted three band white LED[J]. Bull Korean Chem Soc, 2004, 25: 1585-1588.
- [6] Chen F M, Liu X H. Structure and photoluminescence properties of $\text{La}_2\text{Mo}(\text{W})\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ as red phosphors for white LED applications[J]. Opt Mater, 2013, 35: 2716-2720.
- [7] Tian Y, Qi X H, Wu X W, et al. Luminescent properties of $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$ red phosphors with flower like shape prepared via coprecipitation method[J]. J Phys Chem, 2009, 113: 10767-10772.
- [8] Cheng L H, Zhong H Y, Sun J S, et al. Flux and concentration effect on Eu^{3+} doped $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ phosphor[J]. J Rare Earths, 2008, 26(2): 211-214.
- [9] Pang M L, Liu X M, Lin J. Luminescence properties of $\text{R}_2\text{MoO}_6 : \text{Eu}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$) phosphors prepared by pechini sol-gel process[J]. J Mater Res, 2005, 10(20): 2676-2681.
- [10] Meng F G, Zhang X M, Li H, et al. Synthesis and spectral characteristics of $\text{La}_2\text{MoO}_6 : \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Pr}, \text{Tb}$) polycrystals[J]. J Rare Earths, 2012, 30(9): 866-870.
- [11] Jin H J, Wu H, Tian L I. Improved luminescence of $\text{Y}_2\text{MoO}_6 : \text{Eu}^{3+}$ by doping Li^+ ions for light emitting diode application[J]. J Lumin, 2012, 132: 1188-1191.
- [12] 朱德生, 姜锋. NH_4Cl 助熔合成 $\text{CaMoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉及其发光性质[J]. 功能材料, 2017, 48(3): 03232-03237, 03242.
- [13] 任凯, 张建夫, 常艺, 等. $\text{Ca}_{2(1-x)}\text{Na}_x\text{MoO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的合成及发光性能的研究[J]. 周口师范学院学报, 2016, 33(5): 98-101.
- [14] 冯颖, 童义平, 文思. 微波辅助溶胶-凝胶法合成 $\text{Gd}_{0.4}(\text{MoO}_4)_3 : 1.6\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉及其发光性能的研究[J]. 人工晶体报, 2016, 54(4): 1024-1028.
- [15] 欧阳艳, 张晓蓉, 许艳红, 等. 共沉淀法合成 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉及其发光性能的研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(8): 128-130, 134.
- [16] 张振乾, 马晶, 赵婉男, 等. $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ 发光粉的水热合成与发光性质[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(11): 3541-3545.
- [17] 王桂萍, 王桂燕. $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米红色荧光粉的合成及其发光特性[J]. 精细化工, 2017, 34(7): 725-729.
- [18] Zhang X, Li W, Seo H J. Concentration dependence of energy transfer between Eu^{2+} ions occupying two crystallographic sites in $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$ [J]. Electrochem Soc, 2011, 158: J155-J157.
- [19] Mondal S S, Behrens K, Matthes P R, et al. White light emission of IFP-1 by *in situ* co-doping of the MOF pore system with Eu^{3+} and Tb^{3+} [J]. J Mater Chem C, 2015, 3: 4623-4631.
- [20] Yang L, Zhou L, Huang Y, et al. Ag-catalyzed synthesis of europium borate $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ nanocrystals, growth mechanism and luminescent properties[J]. Mater Res Bull, 2011, 46: 239-243.
- [21] Peter A J, Banu I B S. Enhanced photoluminescence of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8 : \text{Eu}^{3+}$ red phosphor synthesized by mechanochemically assisted direct solid state reaction method at room temperature[J]. Mater Sci Mater Electron, 2015, 26: 2045-2052.
- [22] Wu H M, Chen H, Liu Y F, et al. Highly uniform $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ microspheres: microwave-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and enhanced luminescent properties[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2014, 25: 3109-3115.
- [23] Liao J H, Zhou D, Yang B, et al. Sol-gel preparation and photoluminescence properties of $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4 : \text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. Lumin, 2013, 134: 533-538.
- [24] Ghosh P, Mudring A V. Phase selective synthesis of quantum cutting nanophosphors and the observation of a spontaneous room temperature phase transition[J]. Nanoscale, 2016, 8: 8160-8169.
- [25] You F T, Huang S H, Liu S M, et al. VUV excited luminescence of $\text{MgF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$)[J]. Lumin, 2004, 110: 95-99.
- [26] Tian B N, Chen B J, Tian Y, et al. Visible quantum cutting in $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor[J]. Ceram Int, 2012, 38: 3537-3540.
- [27] Zhang S Y, Huang Y L, Nakai Y, et al. The luminescence characterization and thermal stability of Eu^{2+} ions-doped NaBaPO_4 phosphor[J]. Am Ceram Soc, 2011, 94: 2987-2992.
- [28] Yu X, Xu X H, Yu H L, et al. Persistence energy transfer between inequivalent Eu^{2+} ions in $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ [J]. Mater Res Bull, 2012, 47: 2696-2699.
- [39] 何冬丽, 吕树臣, 曲秀荣, 等. $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 纳米晶的制备及 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 特征发射的敏化作用[J]. 发光学报, 2013, 34(2): 171-177.
- [30] 吴中立, 张艳秋, 陈宝玖. $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉中能量传递研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(10): 2476-2480.

收稿日期: 2017-09-27

修稿日期: 2017-11-27