

综述与专论

无机荧光材料研究进展

裴婉莹 韩 乐 苏 毅* 李国斌

(昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘 要 无机荧光材料主要由基质和激活剂构成,具有吸收能力强、转换率高、物理化学性质稳定等特点。综述了无机荧光材料的发光原理及制备方法。无机荧光材料的制备方法主要包括高温固相法、溶胶-凝胶法、化学共沉淀法、水热合成法、微波辐射法、燃烧合成法等,介绍了不同制备方法的优缺点并对无机荧光材料的研究方向进行了展望。

关键词 无机荧光材料,制备,荧光强芳

Research progress of inorganic fluorescent material

Pei Wanying Han Le Su Yi Li Guobin

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500)

Abstract The inorganic fluorescent material is mainly composed of a matrix and an activator, and has the characteristics of strong absorption capacity, high conversion rate, stable physical and chemical properties. The luminescent principle and preparation methods of inorganic fluorescent materials were reviewed. The preparation methods included the high temperature solid phase reaction method, sol-gel method, chemical cooperation method, hydrothermal synthesis method and the microwave radiation method, and the advantage and disadvantage of each method were discussed. The future research direction of the inorganic fluorescent materials were discussed.

Key words inorganic fluorescent material, preparation, fluorescence intensity

随着科学技术的发展,人们对荧光的研究越来越多,荧光材料的应用范围也越来越广。荧光材料除用于照明、显示等领域外,还广泛应用于有机颜料^[1]、光学增白剂^[2]、探测^[3]、医疗^[4]、农业^[5]、药物示踪^[6-7]等领域。荧光材料分为无机荧光材料、有机荧光材料^[8]、复合荧光材料^[9]。无机荧光材料主要由基质和激活剂构成,有些会添加助溶剂和敏化剂。基质占无机荧光材料的大部分,通常由位于元素周期表中Ⅱ_A族的镁、钙、钡或Ⅱ_B族的锌、镉等的硫化物、氮化物和氮氧化物、钨钼酸盐、硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐等组成;敏化剂能使原有的发光增强,一般以稀土离子或过渡金属离子作为激活剂,助溶剂有助于激活剂在基质中更好地扩散^[10]。无机荧光材料的主要代表物质是稀土荧光材料。我国稀土资源丰

富,稀土发光配合物材料能够满足发光二极管(LED)用荧光粉的要求,是目前稀土发光材料研究的主要内容。

1 无机荧光材料的发光原理

荧光材料发光体系包括基质晶格和发光中心。因发光中心原子的电子构型中存在未填满的4f轨道,所以才能实现电子原子能级之间的跃迁,从而发出荧光。发光中心主要包括稀土离子和过渡金属离子,两者的发光机理不同。稀土离子的发光原理主要是稀土离子中f-f壳层的跃迁或f-d壳层的跃迁;过渡金属离子的发光原理主要是过渡金属离子中d壳层的跃迁。

无机荧光材料的物理发光过程大致分为两类:

基金项目:国家自然科学基金(21666015)

作者简介:裴婉莹(1996-),女,硕士研究生,主要从事无机化工材料研究工作。

联系人:苏毅(1965-),男,教授,主要从事资源综合利用及无机精细化工材料研究工作。

一类是当材料受热后以热辐射的形式发光;另一类是材料受外界能量激发后,激发光的能量先被基质晶格或敏化剂吸收,再传递给发光中心,发光中心的电子受激发光的能量激发后由基态跃迁到激发态,然后通过电子辐射跃迁,以发出荧光的形式从激发态返回到基态,同时也伴随着一部分非辐射跃迁以热能的形式释放到邻近的晶格中。辐射跃迁与非辐射跃迁相互竞争,要提高荧光材料的荧光强度,需尽量抑制非辐射跃迁的过程。研究表明,含有未填满 4f 壳层的稀土原子或稀土离子,其光谱中可观察到的谱线约有 3 万条,可以发射各种波长的电磁辐射^[11-12]。

2 无机荧光材料的制备方法

无机荧光材料的制备方法大致可分为固相法和液相法两大类。固相法包括高温固相法、微波辐射法以及燃烧合成法等;液相法包括溶胶-凝胶法、化学共沉淀法、喷雾热解法及水热合成法等。不同方法制备的无机荧光材料的状态和性能不尽相同,优缺点各异。

2.1 高温固相法

高温固相法是传统的制备无机荧光材料的方法,多用于工业生产。高温固相法制备无机荧光材料主要包括 2 个步骤:配料混合和煅烧。配料混合一般是采用球磨混合或是在刚玉研钵中长时间研磨,目的是将反应原料充分混合均匀。煅烧的目的是使反应原料的各组分发生化学反应,形成基质物相晶格(即荧光材料的基质相,晶格是原子在晶体中规律排列的空间格架)。高温固相反应需要控制的实验参数包括升温速度、煅烧温度、保温时间和反应合成气氛(即煅烧时是否需要还原气氛)。高温固相法的优点是操作过程简单,制备的无机荧光材料结晶程度较高,杂质含量少,因而发光强度高,此法是目前制备商用荧光材料最常用的方法。但高温固相法制备的无机荧光材料颗粒均匀性较差,形貌不规则,煅烧后出现较粗大产品晶粒时需要研磨再筛分。

Yu 等^[13]采用高温固相法合成了红色无机荧光材料 $\text{SrZnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{M}^+$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)。结果表明:加入碱金属 M^+ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 作为电荷补偿剂制备的无机荧光材料,其荧光强度明显增大且发生轻微的蓝移;加入不同碱金属制备的无机荧光材料,其荧光强度的变化不完全相同,其中加入 Li^+ 离子制备的无机荧光材料荧光强度变化最为明显。Wang 等^[14]采用高温固相法合成了掺杂 Eu^{2+} 离子

的紫色荧光材料 $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 。研究发现, Eu^{2+} 离子掺杂浓度影响了发射光谱的形状,随着 Eu^{2+} 离子掺杂浓度的增加, Eu^{2+} 离子更容易形成发光中心,从而发出紫色荧光。Dong 等^[15]采用高温固相法制备了掺杂 Eu^{3+} 离子的无机荧光材料 $\text{Sr}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ 。激发光谱分析表明:无机荧光材料 $\text{Sr}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 在近紫外区域呈现强吸收;发射光谱显示出 5 个峰,分别对应 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁。在波长 392nm 的发射光谱激发下, $\text{Sr}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 表现出强烈的橙红色发射,当 Eu^{3+} 离子摩尔分数为 5% 时, $\text{Sr}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光强度最高。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种湿化学法,在稀土荧光材料的制备中尤为重要。采用溶胶-凝胶法制备无机荧光材料的过程如下:将反应原料金属无机盐(或金属醇盐)溶解在水中或者有机溶剂中形成溶液,溶质与溶剂发生水解反应(或醇解或螯合反应),反应生成物聚集成 1nm 左右的粒子并形成湿溶胶,湿溶胶经过陈化和后续蒸发干燥等工序转变为凝胶,凝胶经过煅烧除去有机成分,最后得到无机荧光材料^[16]。溶胶-凝胶法的优点是反应温度一般为室温,与高温固相法相比反应温度大幅度降低,反应物的组分容易控制,且反应原料在溶液中反应。由于溶液是均一稳定的混合物,在溶液中 2 种物质接触面积最大,化学反应在溶液中进行得很快,物质混合很均匀。所以采用该法制备的样品均匀度高,产物纯度较高。缺点是该方法在溶液中进行水解反应,因此 pH 的调节对产物的制备非常重要。

乔东霞等^[17]采用溶胶-凝胶法制备了发光性能良好的 LED 用红色无机荧光材料 $\text{Gd}_2\text{TiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 。X 射线衍射(XRD)分析结果表明,烧结温度为 800℃ 时会形成结晶性能良好的正交相钛酸钪(Gd_2TiO_5)基质,在波长 467nm 的蓝光激发下,无机荧光材料主要发射以 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁为主的红光,此时 Eu^{3+} 离子处于偏反演中心的格位。Zainurul 等^[18]采用溶胶-凝胶法制备了纳米结构磷酸镧(LaPO_4)荧光薄膜。研究表明该荧光薄膜的荧光强度和光学亮度很大程度上依赖于退火温度。贺香红等^[19]采用柠檬酸溶胶-凝胶法合成了 $\text{SrZnO}_2:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{SrZnO}_2:\text{Pr}^{3+}, \text{M}^+$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 系列新型蓝绿色稀土荧光材料。研究表明在 $\text{SrZnO}_2:\text{Pr}^{3+}$ 中掺杂碱金属离子 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ 作为助溶剂,能增强材料的激发和发射光谱强度。

2.3 水热合成法

水热合成法是近年来新兴的在水或其他有机溶剂中进行化学反应合成无机荧光材料的一种方法。该方法是利用高温高压下反应物溶于水后可以表现出异于平常的物理化学性质,如溶解度变大、物质结构发生改变等合成无机荧光材料^[20]。水热合成法制备无机荧光材料的具体过程为:将按比例称量的反应物溶解后形成溶液,调节溶液 pH,然后转入带有内衬的水热反应釜中密封,加热到一定温度在高温高压下恒温数小时得到前驱体,过滤、干燥后再进行加热处理得到结晶状态良好的产物^[21]。水热合成法制备的无机荧光材料具有以下优点:粉体晶粒发育完整,结晶度好,单分散,稀土离子掺杂均匀,无需煅烧和研磨,制备过程能耗低,避免了晶粒团聚及结构缺陷,降低了发光损失。缺点是该方法属于高压合成,对反应设备的要求比较高且反应不易控制,只能进行少量生产或用于科学研究^[22]。

Li 等^[23]采用水热合成法制备了纳米荧光材料 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 。结果表明, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度随 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的改变而发生变化,掺杂的 Eu^{3+} 离子最佳摩尔分数为 3%。Wan 等^[24]采用水热合成法制备了 Eu^{3+} 离子掺杂的纳米荧光材料 $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 。结果表明,在适宜的紫外光辐射下,荧光材料 $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Eu^{3+} 离子摩尔分数 3.5%)发出的红光比 $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Eu^{3+} 离子摩尔分数 5.0%)发出的红光更亮,这是由于两者的自旋轨道偶联和共价存在差异,说明纳米级铝酸镧 (LaAlO_3),是一种前景广阔的基体材料。Xu 等^[25]在温度较低条件下,采用水热合成法制备了掺杂 Mn^{2+} 离子的纳米荧光材料 $\text{ZnSiO}_2:\text{Mn}^{2+}$ 。结果表明,在波长 255nm 的发光光谱激发下, $\text{ZnSiO}_2:\text{Mn}^{2+}$ 的发光波长为 522nm,经过热处理后其发光强度明显增强。

2.4 化学共沉淀法

化学共沉淀法一般是在溶液状态下将化学成分不同的物质混合,使溶液中包含 2 种或多种金属阳离子,并在溶液中加入适当的沉淀剂(一般使用小分子物质作为沉淀剂,如尿素),使溶液中已充分混合均匀的各组分按目标产物的化学计量比共同沉淀下来,过滤、干燥后在一定温度和气氛下焙烧,是常用的制备稀土荧光材料的方法^[26]。化学共沉淀法制备无机荧光材料的优点在于可以使原料细化和均匀混合,且具有制备工艺简单,煅烧温度低,产品性能好的特点。但是沉淀剂的加入可能会使局部浓度过

高,产生团聚或产品组成不均匀的问题,因而该方法的工业应用受到限制^[27]。

Wan 等^[28]采用化学共沉淀法制备了一系列 Eu^{3+} 离子掺杂红色荧光材料 $\text{Sr}_{0.9-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 和 $\text{Bi}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 离子共掺杂红色荧光材料 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.4}\text{MoO}_4$ 。XRD 分析结果表明,在 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.4}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中掺杂 Bi^{3+} 离子会导致主晶体取向发生变化,同时可以显著增强 Eu^{3+} 离子的红光发射。曹仕秀等^[29]采用化学共沉淀法制备了绿色荧光材料 $\text{Ba}_{2-x}\text{Si}_3\text{O}_8:x\text{Eu}^{2+}$ 。结果表明,绿色荧光材料 $\text{Ba}_{2-x}\text{Si}_3\text{O}_8:x\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度随着稀土离子 Eu^{2+} 离子掺杂浓度的提高先增加再减弱,当掺杂的 Eu^{2+} 离子摩尔分数为 66% 时,荧光材料的发光强度最高,这是 Eu^{2+} 离子的电偶极跃迁引起的。

2.5 喷雾热解法

喷雾热解法是将反应物配制成溶液,使用喷雾装置雾化成雾滴将反应液分解,用惰性气体将雾滴负载到高温热解炉中,在短时间内雾滴发生溶剂蒸发、溶质沉淀、干燥和热解反应,首先生成较松散的颗粒,然后在高温作用下烧结,得到超细微粒产物^[30]。喷雾热解法具有以下优点:产物的化学组成相同,颗粒分散度好,颗粒多为球形,比表面积大,分解所需温度低,制备的产物无需研磨或筛分,操作过程简单连续,反应过程中无污染,具有工业化应用的潜力。

Iwako 等^[31]通过喷雾热解法制备了荧光材料 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$,这是一种同时具有荧光和磁性的双功能材料,并研究了其晶体结构、形貌和光致发光强度。研究表明制备的荧光材料均为亚微米尺寸,具有球形形状和纯立方相或纯单斜晶相。立方相荧光材料的光致发光强度随着火焰温度的升高呈线性增加,直至转变为单斜晶相。Wang 等^[32]采用喷雾热解法成功制备了球形荧光材料 $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$,研究了溶液浓度对 $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 结构、微观形貌和荧光性能的影响。结果表明:在溶液浓度不同条件下,可以得到纯钼酸锶 (SrMoO_4) 相;当溶液浓度为 0.6mol/L 时,荧光材料的发光强度在波长 615nm 处最强; $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 呈规则的球形,其分散性和荧光性能优良。

2.6 燃烧合成法

燃烧合成法是利用反应物的燃烧反应制备以金属氧化物作为基质的无机荧光材料。具体步骤如下:按照化学计量比称量金属硝酸盐(氧化剂)、尿素(燃料),与稀土金属氧化物混合均匀后在一定温度

条件下,使溶液发生燃烧反应,冷却至室温得到无机荧光材料^[33]。燃烧合成法的优点是反应时间短,操作步骤简单,制备的产物纯度高,粒度小且均匀性好,品相单一,经研磨后发光强度下降不明显。缺点是燃烧过程中有氨气逸出,会对环境造成污染。

Verma 等^[34]采用燃烧合成法制备 $\text{Zn}_{(1-x-y)}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}(x):\text{Y}^{3+}(y)$ 荧光材料。通过 XRD 分析样品的晶体结构,研究了其光致发光性质。研究表明 Y^{3+} 离子的掺杂提高了 $\text{ZnMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料的发光强度, Y^{3+} 离子在 $\text{ZnMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶格中起敏化剂的作用。Lephoto 等^[35]采用燃烧合成法分别合成了未掺杂和掺杂 Bi^{3+} 离子的八硼酸钡($\text{BaB}_8\text{O}_{13}$)粉末荧光材料。扫描电子显微镜分析表明荧光材料中出现不规则形状颗粒的聚集现象。光致发光和能量色散 X 射线光谱证实 $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$ 主晶格中结合了 Bi^{3+} 离子。用激发波长 271nm 的单色氙灯照射荧光材料后,在可见光谱的绿色区域中,在波长 548nm 处观察到由于 Bi^{3+} 离子的 $^1\text{S}_0-^3\text{P}_1$ 跃迁引起的宽光致发光发射。当 Bi^{3+} 离子摩尔分数为 11% 时, $\text{BaB}_8\text{O}_{13}:0.11\text{Bi}^{3+}$ 的光致发光强度最高。

2.7 微波辐射法

微波辐射法是利用反应物分子受到微波场的作用不断运动并产生热效应,同时分子本身也会有热运动,这样会产生类似于摩擦的效应,造成分子运动的加剧,有利于分子进入反应物的准备状态,加快化学反应。具体制备过程如下:将反应物按比例混合均匀放入微波炉,控制适宜的功率和反应时间,得到无机荧光材料前驱体,前驱体经过处理后得到无机荧光材料^[36]。微波辐射法的优点是快速省时,耗能少,物体受热均匀,产品纯度高、发光强度大,应用价值较高。缺点是难以用于大规模生产。

Zhang 等^[37]采用微波辐射法,以三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)为氮源,制备了黄色荧光材料 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 。通过 XRD 对荧光材料的结构进行分析,结果表明:荧光材料 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 中的 Eu^{2+} 离子形成连续的固溶体,强激发来自 Eu^{2+} 离子的 5d-4f 跃迁,波长范围在 350~470nm。

2.8 其他方法

随着制备技术的不断发展,多种方法协同使用制备无机荧光材料成为趋势。王林香^[38]采用微波辐射法辅助高温固相法合成了 $\text{Na}^+,\text{Li}^+,\text{Bi}^{3+}$ 离子掺杂的荧光材料 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 。Venkatachalaiah 等^[39]通过改进的超声化学法合成了 Eu^{3+} 离子掺杂的 Y_2O_3 纳米荧光材料。结果表明琥珀色纳米荧光

材料 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 在 LED 领域具有潜在的应用价值。刘文全等^[40]以 Ca_xSi 合金为前驱体,硼化铕(EuB_6)粉末为活化剂,采用大气渗氮法,在常压下通过硝化过程合成了红色荧光材料 $\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:x\text{Eu}^{2+}$ 。

3 结语

目前合成不同基质无机荧光材料的方法很多,但考虑到生产成本、生产周期、产品颗粒粒度、荧光性能及应用领域等问题,还需要进行深入研究。近年来,科研工作者做了大量的探索研究,从合成工艺和基质选材方面不断进行创新,以改善现无机荧光材料的荧光特性,降低生产成本,力争达到物美价廉的效果。未来无机荧光材料的开发研究应考虑以下方面:开发环境友好型无机荧光材料;在原料选择方面,回收利用工业废物,这样不但可以降低制备成本,而且变废为宝又保护了环境。

参考文献

- [1] Du Jie, Yang Rong, Fang Changqing, et al. Preparation and characterization of organic pigments and their fluorescence properties depending on bulk structure[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(11): 2218-2224.
- [2] Serroukh S, Huber P, Lallam A. Adsorption behavior of optical brightening agent on microfibrillated cellulose studied through inverse liquid chromatography: the need to correct for axial dispersion effect [J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1533: 17-29.
- [3] Li Z, Zhao J, Wu X, et al. A rapid microfluidic platform with real-time fluorescence detection system for molecular diagnosis[J]. Biotechnology & Biotechnological Equipment, 2019, 67: 1-8.
- [4] Kalaiyaran G, Hemlata C, Joseph J. Fluorescence turn-on, specific detection of cystine in human blood plasma and urine samples by nitrogen-doped carbon quantum dots[J]. ACS Omega, 2019, 4(1): 1007-1014.
- [5] Lange Jens, Olsson Oliver, Sweeney Brian, et al. Fluorescent tracers to evaluate pesticide dissipation and transformation in agricultural soils[J]. The Science of the Total Environment, 2018, 23(4): 619-620.
- [6] Fan J, Wang S, Sun W, et al. Anticancer drug delivery systems based on inorganic nanocarriers with fluorescent tracers[J]. AIChE Journal, 2017, 64(4): 34-37.
- [7] Martin Debreczeny P, Richard Dorshow B. Transdermal optical renal function monitoring in humans: development, verification, and validation of a prototype device[J]. Journal of Biomedical Optics, 2018, 23(5): 1.
- [8] 赵红昆, 丁波, 王修光, 等. 4-(1,2,4-三唑-1-基)苯酚铜(II)/镍(II)配合物的晶体结构及荧光性质[J]. 无机化学学报,

- 2018,34(9):1739-1746.
- [9] Hao T, Wei X, Nie Y, et al. An eco-friendly molecularly imprinted fluorescence composite material based on carbon dots for fluorescent detection of 4-nitrophenol[J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(7): 2197-2203.
- [10] 孙阳艺, 罗思媛, 费慧龙, 等. 铜掺杂无机红色荧光材料的研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2010, 29(5): 75-78.
- [11] 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [12] Eglitis R I, Kotomin E A, Borstel G. Quantum chemical modelling of electron polarons and charge-transfer vibronic excitons in BaTiO₃ perovskite crystals[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2002, 14(14): 3735-3741.
- [13] Yu X B, Xu X L, Zhou C L, et al. Synthesis and luminescent properties of SrZnO₂: Eu³⁺, M⁺ (M = Li, Na, K) phosphor[J]. *Mater Res Bull*, 2006, 41(8): 1578-1583.
- [14] Wang F, Zhou D, Ma S, et al. Preparation and luminescent properties of Eu²⁺ doped Sr₃La(PO₄)₃ phosphor[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 509(14): 4824-4827.
- [15] Dong G, Ma H, Liu Y, et al. Synthesis and photoluminescence properties of the high-brightness Eu³⁺-doped Sr₃Bi(PO₄)₃ phosphors[J]. *Optics Communications*, 2012, 285(20): 4097-4101.
- [16] 何洪. 硅酸盐基稀土发光材料的制备及其光谱特性与光谱调控[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
- [17] 乔东霞, 莎仁, 边树勋. Eu³⁺掺杂 Gd₂TiO₅ 荧光粉的制备及其发光性质研究[J]. *内蒙古石油化工*, 2017, 43(增刊): 12-13.
- [18] Zainurul A Z, Asiah M N, Rosmani C H, et al. Preparation of LaPO₄ with different morphologies and fluorescence properties by sol-gel spin-coating method[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 832: 562-566.
- [19] 贺香红, 周健, 毕承路, 等. 新型蓝绿色稀土荧光粉 SrZnO₂: Pr³⁺ 的发光性能[J]. *人工晶体学报*, 2007, 36(6): 1408-1411.
- [20] Eychmüller, Alexander. Structure and photophysics of semiconductor nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(28): 6514-6528.
- [21] 王雅静, 李娟娟, 史忠祥, 等. (La, Gd)PO₄: Pr³⁺ 荧光材料的制备及上转换发光性能的研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(11): 140-142.
- [22] Bai Y L, Gao H, Zhang J Y. Hydrothermal synthesis of micro-nanofluorescent materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(12): 12019-12026.
- [23] Li J, Lu G, Xie B, et al. Nano-preparation promoting effectively luminescent properties of one-dimensional rare earth oxides[J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30(11): 1096-1101.
- [24] Wan Q, He Y P, Dai N, et al. Eu³⁺-doped LaPO₄ and LaAlO₃ nanosystems and their luminescence properties[J]. *Sic China Series B*, 2009, 52(8): 1104-1112.
- [25] Xu G Q, Xu H T, Zheng Z X, et al. Preparation and characterization of Zn₂SiO₄: Mn phosphors with hydrothermal methods[J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(10): 1717-1720.
- [26] Ju X, Li X, Li W, et al. Luminescence properties of ZnMoO₄: Tb³⁺ green phosphor prepared via co-precipitation[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(17/18): 2642-2644.
- [27] Li J K, Liu Z P, Luo J F, et al. Investigation on the preparation and properties of monodispersed spherical Y₂O₃: Dy³⁺ phosphor[J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 726: 255-260.
- [28] Wan L, Lu Shuchen, Sun L, et al. Bi³⁺ enhanced red emission in Sr_{0.5}Ca_{0.4}MoO₄: Eu³⁺ phosphor[J]. *Optical Materials*, 2014, 36(3): 628-632.
- [29] 曹仕秀, 彭玲玲, 魏宁, 等. 化学共沉淀法制备 Ba₂Si₃O₈: Eu²⁺ 荧光粉及其发光特性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(S2): 561-564.
- [30] 刘慧娟. 化学沉淀法制备 YAlO₃: Eu³⁺ 荧光粉及其性能表征[D]. 郑州: 郑州大学, 2011.
- [31] Iwako Yasuo, Akimoto Yuki, Omiya Masaki, et al. Photoluminescence of cubic and monoclinic Gd₂O₃: Eu phosphors prepared by flame spray pyrolysis[J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(8): 1470-1474.
- [32] Wang S, Wang H Q. Spray pyrolysis synthesis and luminescence properties of spherical Eu³⁺ doped SrMoO₄ phosphors[J]. *Key Engineering Materials*, 2015, 655: 4.
- [33] Khan Z S, Ingale N B, Omanwar S K. Combustion synthesis and luminescence studies of Eu(III) activated LiBaBO₃ inorganic phosphor[J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2016, 127(20): 9679-9682.
- [34] Verma N, Mari B, Singh K C, et al. Luminescence properties of ZnMoO₄: Eu³⁺: Y³⁺ materials synthesized by solution combustion synthesis method[C]. *National Conference on Thermophysical Properties*. AIP Publishing LLC, 2016.
- [35] Lepphoto M A, Tshabalala K G, Motloung S J, et al. Photoluminescence studies of green emitting BaB₈O₁₃: Bi³⁺, phosphors prepared by solution combustion method[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 200: 94-102.
- [36] 朱聪旭. 微波法制备 Ba₂SiO₄: Eu 荧光材料及其性能研究[J]. *广州化工*, 2017, 45(7): 30-31.
- [37] Zhang Yeai, Liu Xiaotang, Lei Bingfu. Effect of C₃N₆H₆ on luminescent properties of SrSi₂N₂O₂: Eu²⁺ yellow phosphors prepared by microwave reaction method[J]. *Energy Procedia*, 2012, 16: 391-396.
- [38] 王林香. Na⁺, Li⁺, Bi³⁺ 掺杂 CaWO₄: Eu³⁺ 荧光粉的制备及发光特性[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(1): 25-31.
- [39] Venkatachalaiah K N, Nagabhushana H, Darshan G P, et al. Structural, morphological and photometric properties of sonochemically synthesized Eu³⁺, doped Y₂O₃, nanoposphor for optoelectronic devices[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 94(10): 442-455.
- [40] 刘文全, 史瑞新, 段如霞, 等. Ca_xSi 合金前驱物常压氮化制备 Ca_(1-x)AlSiN₃: xEu²⁺ 红色荧光粉及发光性能研究[J]. *发光学报*, 2017, 38(10): 1295-1301.

收稿日期: 2019-04-28

修稿日期: 2020-02-12