

A Study of Luminescent Properties of $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} Red Phosphors

Longyan Wu, Yun Li*, Bo Yan, Chenghua Sui

Science College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang

Email: 1186939072@qq.com, *liyun@zjut.edu.cn

Received: Nov. 22nd, 2015; accepted: Dec. 5th, 2015; published: Dec. 14th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

$\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} are synthesized by the hydrothermal co-precipitation method. Under the ultra-violet light excitation at 360nm, which is the excitation wavelength of Bi^{3+} but not of Eu^{3+} , the typical emission peaks of Eu^{3+} are observed. Considering that the excitation spectra of Eu^{3+} and the emission spectra of Bi^{3+} are partially overlapped, these results show that the luminescent efficiency of CaCO_3 phosphors can be improved by the energy transfer from Bi^{3+} to Eu^{3+} . The maximal emission peak of $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} locates in the vicinity of 593 nm, corresponding to magnetic-dipole transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ of Eu^{3+} , which confirms that the Eu^{3+} ion locates in a high inversion center. With the increase of the doping concentration of Eu^{3+} , the relative light intensity of Eu^{3+} emission peak first enhances then decreases. This can be explained by phenomenon of concentration quenching which occurs when Eu^{3+} doping concentration is too high. This red phosphor material with high efficiency and low price has great potential in the LED industry.

Keywords

Energy Transfer, $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} , Red Phosphor

Eu^{3+} , Bi^{3+} 共掺 CaCO_3 红色荧光粉材料性能的研究

吴龙艳, 李芸*, 鄢波, 隋成华

浙江工业大学, 理学院, 浙江 杭州

Email: 1186939072@qq.com, *liyun@zjut.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 吴龙艳, 李芸, 鄢波, 隋成华. Eu^{3+} , Bi^{3+} 共掺 CaCO_3 红色荧光粉材料性能的研究[J]. 光电子, 2015, 5(4): 49-56.

<http://dx.doi.org/10.12677/oe.2015.54008>

收稿日期：2015年11月22日；录用日期：2015年12月5日；发布日期：2015年12月14日

摘要

以 CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 Bi_2O_3 为主要材料，通过水热共沉淀法合成了 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 共掺的碳酸钙。研究发现， Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 共掺的碳酸钙荧光粉在360 nm近紫外光(Bi^{3+} 激发峰、非 Eu^{3+} 激发峰)的激发下有 Eu^{3+} 的特征发射峰，考虑到 Eu^{3+} 的激发谱和 Bi^{3+} 的发射谱之间存在重叠，该结果说明 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 之间存在的能量传递可提高 CaCO_3 在红光波段的发光效率。其中， $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 Bi^{3+} 最强发射峰在593 nm附近处， Eu^{3+} 的跃迁以磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \sim ^7\text{F}_1$ 为主， Eu^{3+} 在晶体场中占据严格的反演中心。随着 Eu^{3+} 含量的增加， Eu^{3+} 的发射峰相对光强先增大后减小，说明过量的 Eu^{3+} 会导致浓度淬灭。此类红色荧光粉发光效率高，价格低廉，在LED工业方面具有潜在价值。

关键词

能量传递， $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ， Bi^{3+} ，红色荧光粉

1. 引言

近年来，白光LED由于其无毒、高效、节能和寿命长的优点已经逐渐取代了白炽灯，并成为了新一代照明能源，具有很大的市场前景[1]-[3]。目前，产生白光的主要方法为荧光转化，其中绿色和蓝色荧光粉的研究已经能满足市场的需求，而现有的红色荧光粉由于其发光效率较低等问题，有待实验室进一步研究。而白光缺少红光成分其显色性会明显降低，因此为了满足市场的需求，发光效率高、化学稳定性好、价格低廉的红色荧光粉的研究受到了广泛关注[4]。

目前，掺杂稀土的红色荧光粉主要有硼酸盐体系，硅酸盐体系，钨/钼酸盐体系，磷酸盐体系和铝酸盐及其它体系[5]。而以碳酸钙作为基质体系的研究国内外都较少见报道。另一方面碳酸钙以其价格低廉，物理和化学性质稳定，材料易得等优点已成为了非常有前景的无机化学材料。该材料除了具有良好的力学和加工性能外，在热、光、电、磁等方面也具有良好的表现，尤其是在光学方面具有很好的紫外吸收特性。碳酸钙的晶型有三种，包括球霏石型、方解石型和文石型，晶型不同导致掺杂离子所取代的位置不同，发光性能也不同。这也为研发基于碳酸钙的稀土发光材料提供了很大的应用空间。刘军，孙蓉等[6]用水热法合成了 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ，采用高温固相法合成了 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ， K^+/Li^+ 。潘月晓等[7]采用水热共沉淀法合成了掺 Eu^{3+} 的 CaCO_3 ，但发光效率较低。稀土元素Eu是一类常用的、能发射纯正的红色的红色荧光激活剂，而掺入敏化剂Bi有利于提高发光效率[8] [9]。原因是 Eu^{3+} 在393 nm处的激发峰 $^7\text{F}_0 \sim ^5\text{L}_6$ 跃迁是宇称禁戒的，对紫外光的吸收效率低，但Bi能够有效吸收紫外光，将能量部分传递给Eu，使Eu的发光增强[10] [11]。本文以 CaCO_3 为主要制备原料，掺杂少量 Eu^{3+} 、 Bi^{3+} ，通过水热共沉淀方法制备了 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ， Bi^{3+} ，其中 Eu^{3+} 做为发光中心， Bi^{3+} 做为敏化剂。实验结果表明Bi、Eu之间存在能量传递，使得荧光粉的发光效率大大提高。

2. 实验

2.1. 荧光粉的制备

主要原料为 CaCO_3 、 Eu_2O_3 (99.99%)、 Bi_2O_3 (99.99%)。将原料按一定比例在加热条件下溶解于稀硝酸中，而后逐滴加入 Na_2CO_3 水溶液，同时进行搅拌，生成白色沉淀物。将上述沉淀装入水热反应釜中，密

封后放入烘箱中 150℃保温 3 小时，自然冷却到室温。将前驱物取出并用蒸馏水和酒精按 1:1 的比例多次洗涤，在 60℃下干燥。最后将产物放入到马弗炉中 640℃煅烧 2 个小时。冷却后再放入玛瑙研钵中磨细混匀，所得样品即是最终样品。为了实验探究，按 $\text{CaCO}_3:0.02 \text{ Bi}:x\text{Eu}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 的化学计量比称量并用上述步骤合成样品。

2.2. 样品的表征

采用荷兰帕纳科(PANalytical) X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)检测和分析样品的物相，X 射线源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$)，电压 40 kV，电流 30 mA。采用 Hitachi S-4700 扫描电子显微镜(SEM)对所制备的样品形貌进行表征。样品的激发光和发射光采用 Fluoro max-4 型荧光光谱仪在室温下测定，激发光源为氙灯。

3. 结果与讨论

3.1. SEM 结果分析

图 1 为样品 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} 未经研磨的 SEM 图。如图所示，样品 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} 的颗粒为类球形，排列紧密，有轻微的团聚现象，颗粒直径约 0.5~1.5 μm 。

3.2. XRD 物相分析

图 2 从上到下依次为样品 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} 和 CaCO_3 标准卡片的衍射图谱。从图中可以看出该样品的衍射峰与碳酸钙的标准卡片 PDF#83-1762 基本吻合，说明样品 CaCO_3 结晶良好。由于碳酸钙在超过 640℃ 的温度下易分解，而温度过低又不足以使铋离子与铕离子完全进入基质的晶格中，因此本实验选 640℃ 为最佳实验温度。

3.3. 荧光粉的发光性能及能量传递分析

图 3 是 $\text{CaCO}_3:0.02\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉室温下的激发光谱和发射光谱。在波长 360 nm 紫外光激发下，其发射谱是 350 nm 至 450 nm 的一个宽带发射峰，峰值位于 390 nm 左右，对应于 Bi^{3+} 离子 $^3\text{P}_1 \sim ^1\text{S}_0$ 的跃迁发射。监测 390 nm，在 320 nm 至 370 nm 出现宽带激发峰，其峰值位于 360 nm，对应于 Bi^{3+} 离子中的 6S^2 组态 $^1\text{S}_0 \sim ^3\text{P}_1$ 电子吸收跃迁[12]。对照图 4 中 Eu 离子的激发光谱，监测波长为 593 nm，激发光波长为 394 nm，可见 Eu 离子的激发峰和 Bi 离子的发射峰在 390 nm 附近重合。因此可以推测，Bi 离子被激发后，部分能量传给 Eu 离子[13]-[15]，使 Eu 离子得以敏化，进而增强荧光粉的发光强度。

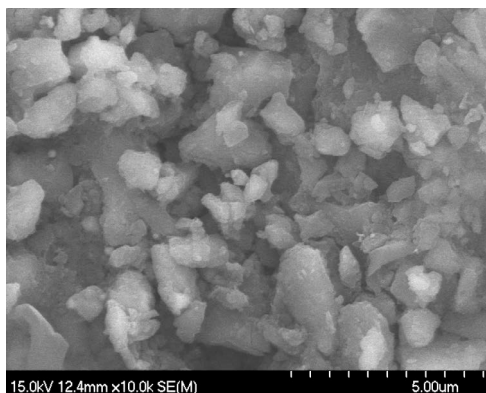


Figure 1. SEM of $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+}
图 1. 样品 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} 的 SEM 图

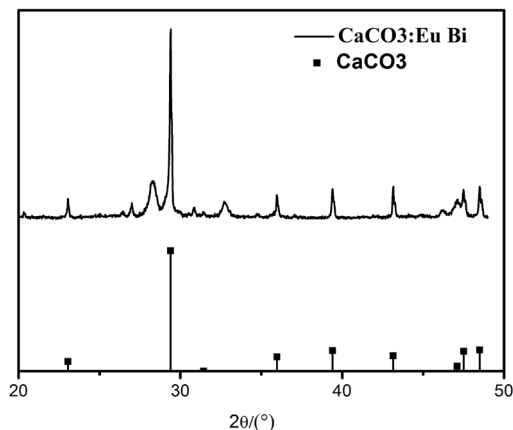


Figure 2. XRD patterns of Eu^{3+} , Bi^{3+}
图 2. $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} 的 XRD 图谱

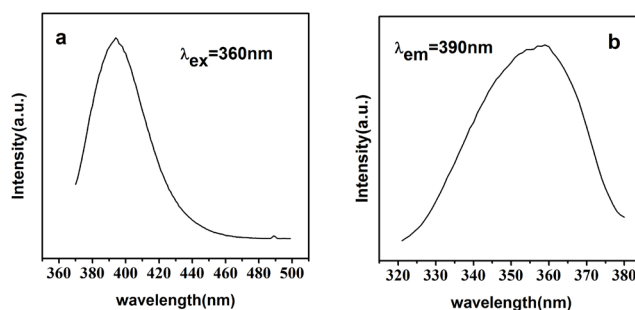


Figure 3. Excitation (a) and emission (b) spectra of $\text{CaCO}_3:0.02\text{Bi}^{3+}$
图 3. $\text{CaCO}_3:0.02\text{Bi}^{3+}$ 的激发谱 (a) 和发射谱 (b)

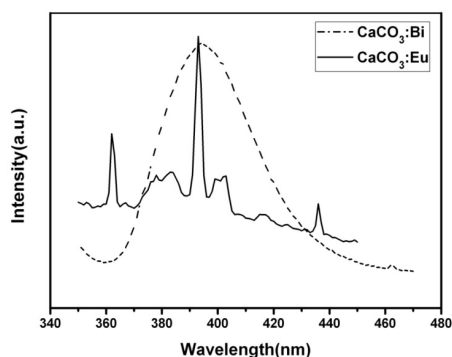


Figure 4. Excitation spectra of $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 593 \text{ nm}$) and emission spectra of $\text{CaCO}_3:\text{Bi}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$)
图 4. $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的激发谱和 $\text{CaCO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 的发射谱

波长 360 nm 紫外光激发下 $\text{CaCO}_3:\text{Bi}^{3+}$, $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{CaCO}_3:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} 的发射光谱进一步证明了 Eu 离子和 Bi 离子之间存在能量传递。Bi³⁺ 和 Eu³⁺ 的离子半径接近、价态相同，因此可以很好的共掺于其他基质中。同时 Bi³⁺ 是类汞离子，电子构型为 6S²，其发射与吸收来自于 6S² 和 6S6P 两种电子组态之间的跃迁，因此跃迁受晶体场影响明显，导致 Bi³⁺ 的发射光谱依赖于基质的组成[16]。

图 5 展示了不同掺杂样品在 360 nm 激发下的发射光谱。如图，样品 $\text{CaCO}_3:0.02 \text{ Bi}^{3+}$ 在 390 nm 存在

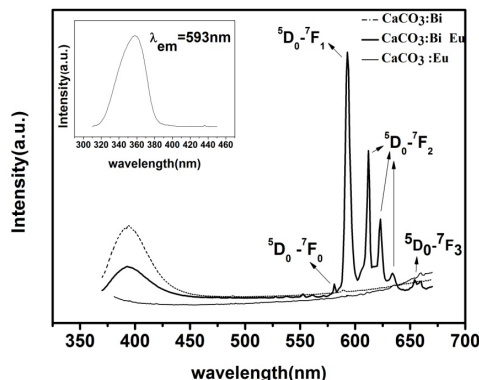


Figure 5. Emission spectra of $\text{CaCO}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$, $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaCO}_3:\text{Bi}^{3+}$ with $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$. The excitation spectra of $\text{CaCO}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ are shown in the insert figure
图 5. $\text{CaCO}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{CaCO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 的发射谱, 激发波长为 360 nm。插图是 $\text{CaCO}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱

一个宽带发射峰, 这对应于 Bi^{3+} 离子 $^3\text{P}_1 \sim ^1\text{S}_0$ 的跃迁发射, 而在 580~700 nm 之间没有任何发射峰。样品 $\text{CaCO}_3:0.02 \text{ Eu}^{3+}$ 在 360 nm 激发下没有任何 Eu^{3+} 的特征发射峰。而当 Bi、Eu 共掺的时候, 在 360 nm 波长激发下, 390 nm 附近有 Bi 的宽带发射峰, 600 nm 附近有 Eu 的特征发射峰。其中 Eu 的特征发射峰包含四组线状峰, 分别为 581 nm ($^5\text{D}_0 \sim ^7\text{F}_0$), 593 nm ($^5\text{D}_0 \sim ^7\text{F}_1$), 612 nm, 623 nm, 634 nm ($^5\text{D}_0 \sim ^7\text{F}_2$), 659 nm ($^5\text{D}_0 \sim ^7\text{F}_3$), 为典型的 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \sim ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$ 和 3) 的跃迁发射[17]。根据晶体中 Eu 离子跃迁的一般定则[12], 当 Eu^{3+} 处于严格的反演中心格位时, 以发射橙光(约 590 nm)的 $^5\text{D}_0 \sim ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁为主; 当 Eu^{3+} 处于偏离反演中心的格位时, 由于 $4f^6$ 组态中混入了相反宇称的 5d 和 5g 组态和晶场的不均匀性, 晶体中的宇称选择定则被放宽, f-f 禁戒跃迁被部分解禁; 如果 Eu^{3+} 处于非反演对称中心的格位时, 则以发射红光(约 610 nm)的 $^5\text{D}_0 \sim ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁为主。图中 593 nm 处的橙红色发光峰最强, 说明 Eu^{3+} 的跃迁以磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \sim ^7\text{F}_1$ 为主, Eu^{3+} 在晶体场中占据严格的反演中心。如图所示, Bi、Eu 共掺样品和只掺 Bi 的样品相比, Bi^{3+} 的发射峰相对强度明显减弱, 而 Eu^{3+} 的特征发射峰出现并占主导。考虑到 360 nm 是 Bi^{3+} 的激发波长, 而非 Eu^{3+} 的激发峰, 该结果说明在 360 nm 波长光激发下, Bi 离子将吸收的能量部分传给 Eu 离子, 才导致 Eu 的特征发射峰被激发。图 5 插图给出了 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的激发光谱。监测 593 nm, 激发峰为 360 nm 的一个宽带峰, 属于 Bi^{3+} 离子 $^1\text{S}_0 \sim ^3\text{P}_1$ 的能级跃迁, 而 Eu^{3+} 394 nm 的激发峰非常微弱, 图 6 可以看出随着 Eu 掺杂浓度的增加, Bi 离子相对发射光强明显减弱, 而 Eu 离子相对光强明显增强, 从而证明了 Bi, Eu 离子间能量传递。

激活离子与敏化剂之间的能量传递一般有两种机制, 一是敏化剂辐射跃迁发出的光被激活离子再吸收, 二是激活离子与敏化剂之间共振无辐射传递。根据 Dexter 提出的能量传递:

$$\eta_T = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

式中 I_0 与 I 分别是单掺 Bi^{3+} 与 Eu^{3+} , Bi^{3+} 共掺时 Bi 的发光强度, I 与 I_0 的比值取发射光谱的积分强度比, 激发波长为 360 nm。选用图 6 中的典型样品, 通过计算, 掺杂 1 mol% Eu^{3+} 和 3 mol% Eu^{3+} 的碳酸钙能量传递效率分别是 60% 和 79%。

图 7 是 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 之间能量传递示意图。受紫外光的激发, Bi 离子吸收能量由基态 $^1\text{S}_0$ 能级跃迁到

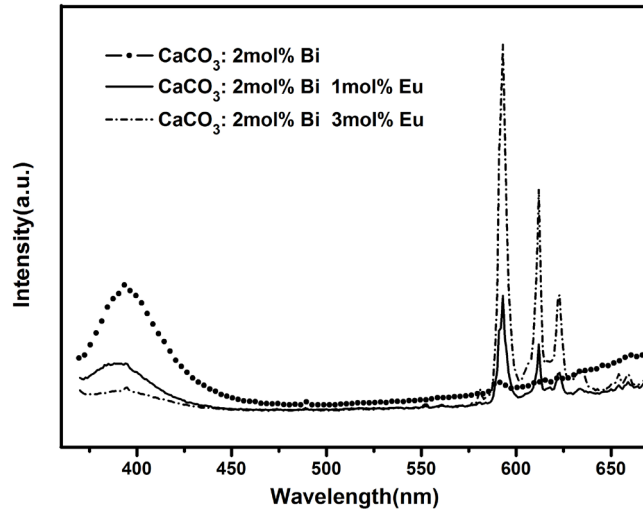


Figure 6. Emission spectra of 6 CaCO₃:0.02Bi³⁺, CaCO₃:0.02Bi³⁺, 0.01Eu³⁺, CaCO₃:0.02Bi³⁺, 0.03Eu³⁺ with $\lambda_{ex} = 360$ nm

图 6. CaCO₃:0.02Bi³⁺, CaCO₃:0.02Bi³⁺, 0.01Eu³⁺, CaCO₃:0.02Bi³⁺, 0.03Eu³⁺, 的发射谱, 激发波长 360 nm

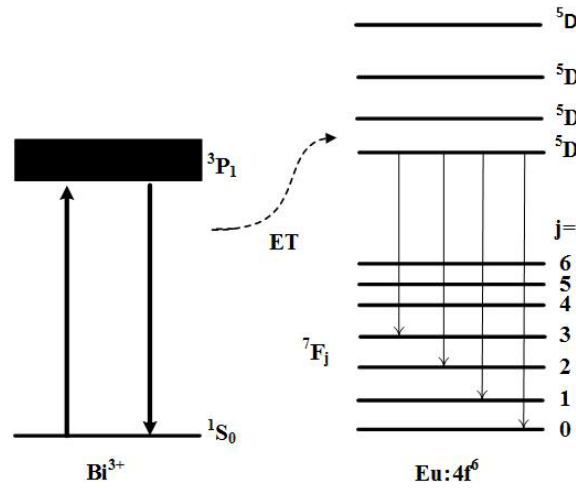


Figure 7. Schematic diagram of the energy transfer process from Bi³⁺ to Eu³⁺ in the system CaCO₃: Eu³⁺, Bi³⁺, where ET refers to energy transfer

图 7. 样品 CaCO₃:Eu³⁺, Bi³⁺中 Eu³⁺, Bi³⁺之间的能量传递图, ET 代表能量传递

³P₁ 能级。一方面处于 ³P₁ 能级的离子向下跃迁, 发射出 350~450 nm 的宽带光, 峰值为 390 nm。另一方面, 处于激发态的 Bi 离子将能量传给 Eu 离子, Eu 离子再通过无辐射过程弛豫到 ⁵D₀ 能级, 最后向 ⁷F_j 能级跃迁发射不同波长的光。

图 7 显示了 Eu 离子掺杂浓度对荧光粉发光强度的影响, 对比样品为 CaCO₃:0.02 Bi:xEu (x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05)。如图所示, 保持 Bi 的浓度不变, 随着 Eu 的浓度增加, Eu³⁺ 离子的特征发射峰的峰型和位置基本不变, ⁵D~⁷F 的跃迁发射相对强度先增加后减少。文献表明发射强度的变化与 Eu³⁺ 离子的浓度淬灭有关。当 Eu³⁺ 的浓度较小时, 发光强度随着发光中心 Eu³⁺ 离子的浓度的增加而增强, 直至饱和。当 Eu³⁺ 离子浓度再进一步增加时, 发光强度下降[18] [19]。其原因为随着发光中心浓度的升高, 发光中心之间

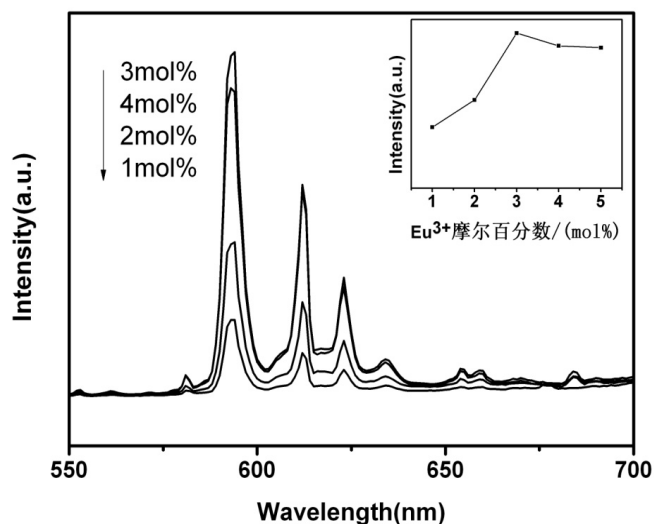


Figure 8. Emission spectra of $\text{CaCO}_3: 0.02\text{Bi}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) with $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$. Plot of emission intensity against the concentration of Eu^{3+} is shown in the insert figure

图 8. $\text{CaCO}_3:0.02\text{Bi}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$)的发射光谱, 激发波长为 360 nm。插图是发射峰光强随 Eu 离子浓度变化的曲线图

能量传递速率加快, Eu^{3+} 与 Eu^{3+} 之间相互作用增强, 激发态的电子能量更容易被传递到淬灭中心, 这使得激发态的电子无辐射弛豫速率提高, 从而降低了发光能级的量子效率, 导致发光亮度降低[20]。如图 8, 本实验中 Eu^{3+} 的最佳掺杂摩尔浓度约为 3% mol。

4. 结论

通过共沉淀方法制备了 Bi、Eu 共掺的碳酸钙荧光粉。荧光光谱的分析显示 Eu 的激发峰和 Bi 的发射峰部分重叠, 结合单掺 Eu 或 Bi 及 Eu, Bi 共掺的碳酸钙发射光谱, 说明共掺样品中 Eu 和 Bi 之间存在能量传递, 可提高样品在红色波段的发光效率。Eu 离子在 CaCO_3 中占据严格反演对称中心格位, 以磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \sim ^7\text{F}_1$ (593 nm)最强。随着 Eu 离子含量的增加, 荧光粉的相对发光强度先增强再减弱, 说明过量的 Eu 离子会导致浓度淬灭。这一研究结果对开发效率高、价格低廉的红色荧光粉材料具有重要的意义。

致 谢

衷心感谢李芸导师, 鄢波教授和隋成华教授给予我的学术上的帮助以及实验上的指导, 同时感谢浙江省自然科学基金的支持。

基金项目

浙江省自然科学基金(LQ14A040005)。

参考文献 (References)

- [1] 韩俊义, 段庆文. 白光 LED 用红色荧光粉的研究进展[J]. 中国材料进展, 2011(3): 36-46.
- [2] Lu, S.Z., Yang, Q.H., Wang, Y.G., Li, Y.H. and Huang, D.D. (2013) Luminescent Properties of $\text{Eu:Y}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_3$ Transparent Ceramics for Potential White LED Applications. *Optical Materials*, **35**, 718-721. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.014>
- [3] Ren, L.J., Lei, X.H., Du, X.Q., Jin, L., Chen, W.M. and Feng, Y.A. (2013) Effect of Eu_2O_3 Concentration on Lumi-

- nescent Properties of Ce/Tb/Eu Co-Doped Calcium Borosilicate Glass for White LED. *Journal of Luminescence*, **142**, 150-154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.04.006>
- [4] 施伟梅, 陈建福, 高绍康. 白光发光二极管用荧光粉 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mo}_{0.4}:\text{Eu}^{3+}$ 的制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2011(2): 219-222.
- [5] 郭锐, 汤松龄, 程抱昌, 罗岚. 白光 LED 用 Eu^{3+} 激活红色荧光粉的研究进展[J]. 材料导报 A, 2013(8): 1-7.
- [6] 孙蓉, 刘军, 康明, 等. 高温固相法制备 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{K}^{+}$ 红色荧光粉[J]. 西南科技大学学报, 2008(3): 8-13.
- [7] Pan, Y.X., Wu, M.M. and Su, Q. (2003) Synthesis of Eu^{3+} -Doped Calcium and Strontium Carbonate Phosphors at Room Temperature. *Materials Research Bulletin*, **38**, 1537-1544. [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(03\)00174-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00174-0)
- [8] Yan, S.X., Zhang, X., Zhang, J.H., Lu, S.Z., Ren, X.G., Nie, Z.G. and Wang, X.J. (2007) Enhanced Red Emission in $\text{CaMoO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 13256-13260. <http://dx.doi.org/10.1021/jp073991c>
- [9] Park, W.J., Jung, M.K., Im, S.J. and Yoon, D.H. (2008) Photoluminescence Characteristics of Energy Transfer between Bi^{3+} and Eu^{3+} in $\text{LnVO}_4:\text{Eu Bi}$ ($\text{Ln}=\text{Y, La, Gd}$). *Colloids and Surfaces A*, **313-314**, 373-377. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.169>
- [10] 杨继兰, 王卓. 白光 LED 用红色荧光粉 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^{+}, \text{Bi}^{3+}$ 的制备与表征[J]. 中国稀土学报, 2010(5): 536-542.
- [11] 肖全兰, 刘关喜, 邹少瑜, 等. 新型红色荧光粉 $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的制备及发光特性[J]. 发光学报, 2011(4): 332-336.
- [12] 杨志平, 李小宁, 杨广伟, 王少丽. Eu^{3+} 在 SrZnP_2O_7 中的发光性能和 $\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 间的能量传递[J]. 中国稀土学报, 2008(2): 249-252.
- [13] 杨朝宁, 李俊, 邱建备, 等. $x\text{Eu}^{3+}$ 和 Bi^{3+} 共掺杂锆酸钡荧光粉的制备及发光性质研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008(1): 19-22.
- [14] 李彬, 林君, 田一光, 白玉白. 溶胶-凝胶法合成 $\text{Mg-CaO}(\text{SiO}_2):\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 发光体及其发光行为[J]. 应用化学, 1994(1): 67-71.
- [15] 李宝祥, 张振江, 路冰宇, 吕玉华. Eu^{3+} 在硼酸盐玻璃中的发光以及 Bi^{3+} 对 Eu^{3+} 的敏化作用[J]. 发光学报, 1991(3): 238-243.
- [16] 林君, 李彬, 龙斌, 等. $\text{Li}_2\text{O-Ln}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 体系的结构与发光性能之间的关系($\text{Ln}=\text{Y, Gd, La}$) [J]. 无机化学学报, 1994(2): 205-209.
- [17] 郑云龙, 赵明磊, 李莉萍. $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ 纳米荧光粉的制备、晶相调控及发光性能[J]. 高等学校化学学报, 2014(5): 921-927.
- [18] Han, B., Zhang, J., Wang, Z.M., Liu, Y.Y. and Shi, H.Z. (2014) Investigation on the Concentration Quenching and Energy Transfer of Red-Light-Emitting Phosphor $\text{Y}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$. *Journal of Luminescence*, **149**, 150-254. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.018>
- [19] Kolesnikov, I.E., Tolstikova, D.V., Kurochkin, A.V., Pulkin, S.A., Manshina, A.A. and Mikhailov, M.D. (2015) Concentration Effect on Photoluminescence of Eu^{3+} -Doped Nanocrystalline YVO_4 . *Journal of Luminescence*, **158**, 469-474. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.10.024>
- [20] 孟庆裕, 张庆, 李明, 刘林峰. Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 红色荧光粉发光性质的浓度依赖关系研究[J]. 物理学报, 2012(10): 1-7.