

Photoluminescence and Energy Transfer Properties of Eu³⁺-Sm³⁺ Co-Doped CaWO₄ Phosphors

Fuzhu Lin

Xiamen Products Quality Supervision & Inspection Institute, Xiamen Fujian
Email: linfuzhu000@163.com

Received: May 9th, 2017; accepted: May 24th, 2017; published: May 27th, 2017

Abstract

In this work, a series of Eu³⁺, Sm³⁺ singly doped and Eu³⁺-Sm³⁺ co-doped CaWO₄ phosphors were successfully synthesized via the conventional high temperature state reaction. The XRD results showed that doping Eu³⁺ and Sm³⁺ into CaWO₄ host did not change the scheelite crystal structure of our samples. The photoluminescence spectra revealed that upon excitation at the excitation wavelength of host (e.g., 247 nm) could give rise to pumping the Eu³⁺ and Sm³⁺ emissions, and, in the meanwhile, using the characteristic excitation wavelength of Sm³⁺ (e.g., 404 nm) could also induce the Eu³⁺ emission. In addition, we experimentally found that the optimal Eu³⁺ doping content which corresponds to the maximum Eu³⁺ emission intensity was 0.10. Furthermore, the photoluminescence results found that increasing the Sm³⁺ doping content in the Eu³⁺-Sm³⁺ co-doped CaWO₄ phosphors could induce an Sm³⁺ initial emission intensity and then a subsequent decrease but constantly increased the Eu³⁺ emission intensity. The results we presented here had illustrated that there exists the energy transfer from the CaWO₄ host to the Eu³⁺ and Sm³⁺ dopants and from the dopant of Sm³⁺ to the dopant of Eu³⁺.

Keywords

CaWO₄, Eu³⁺, Sm³⁺, Photoluminescence Spectra, Phosphor, Energy Transfer

基于Eu³⁺-Sm³⁺掺杂CaWO₄基质的发光特性及能量传递机理研究

林福柱

厦门市产品质量监督检验院, 福建 厦门
Email: linfuzhu000@163.com

收稿日期：2017年5月9日；录用日期：2017年5月24日；发布日期：2017年5月27日

摘要

通过高温固相法制备系列Eu³⁺, Sm³⁺单掺杂和Eu³⁺-Sm³⁺共掺杂CaWO₄荧光粉。X射线粉末衍射(XRD)法测试发现, Eu³⁺, Sm³⁺单掺杂和Eu³⁺-Sm³⁺共掺杂没有影响目标样品晶相。样品的荧光光谱表明, 掺杂离子Eu³⁺和Sm³⁺可以被基质的激发波长激发, Eu³⁺的发射可被Sm³⁺的特征激发峰激发, 且Eu³⁺的最佳掺杂浓度为0.10。除此之外, Eu³⁺-Sm³⁺共掺杂样品的光谱表明, 在Eu³⁺浓度固定不变时, 在Sm³⁺的激发波长激发下, 随Sm³⁺浓度的增加, Sm³⁺的发射强度会出现先增后减, 而Eu³⁺的发射强度仅会随Sm³⁺浓度的增加而增强。由此证明, Eu³⁺和Sm³⁺在CaWO₄基质中, Eu³⁺和Sm³⁺掺杂离子以及掺杂离子Sm³⁺和Eu³⁺之间具有能量传递。

关键词

CaWO₄, Eu³⁺, Sm³⁺, 荧光光谱, 荧光粉, 能量传递

Copyright © 2017 by author 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

1. 引言

由于具有高效节能、安全环保、寿命长、可靠性好等优点, 白光发射二极管(white light-emitting diode, 简记为 WLED)目前越来越受到人们的重视[1] [2]。不同于诸如白炽灯, 荧光灯等传统的照明技术, WLED 照明技术属于冷光源照明, 是一种新型的固态照明光源, 也被誉为第四代照明光源, 在当前市场和日常生活中应用极其广泛。伴随着各国对 LED 照明技术的重视, 其也成为了拉动经济发展的一个重要的增长“亮点”[3]。对于当前 WLED 实现, 其具有以下三种方式: 第一, 采用蓝光 LED 芯片发出的蓝光激发黄光发射的 YAG:Ce³⁺荧光粉, 当 YAG:Ce³⁺荧光粉所发射黄光与透射的蓝光混合, 即可产生白光, 然而, 由于所产生的白光中缺少红光, 使得白光的显色指数比较低, 产生冷白光, 影响视觉[4] [5]; 第二种方法是, 将红、绿、蓝光的三种 LED 芯片组装在一起产生白光, 然而, 各芯片温度和电流特性不一致, 易造成白光颜色漂移[6]; 为了解决以上缺点, 人们提出了利用发射近紫外光的 LED 芯片激发红、绿、蓝三基色荧光粉从而得到高显色指数的白光的方式。然而, 三基色荧光粉中的红色荧光粉的发光效率较低。为此, 怎么改善紫外光激发红色荧光粉的发光性能变得极其重要。

钨酸钙, CaWO₄, 由于其具有优异的紫外光自激发的蓝光发光荧光性能、热学和化学稳定性等优点, 其可被广泛的应用于 X 射线增感屏、光纤设备、激光输出、暗物质探索、医疗器械和照明领域[7] [8]。研究表明, 当不同的稀土离子掺杂到 CaWO₄ 时, 其在相应的特征激发波长激发下可以出现不同的发光颜色, 如, 红光发射的 CaWO₄:Eu³⁺荧光粉和绿光发射的 CaWO₄:Tb³⁺荧光粉[8]。更有甚者, 当掺杂离子浓度较低时, 其会出现长余辉特性, 如果 CaWO₄:Eu³⁺荧光粉[9] [10]。Eu³⁺掺杂 CaWO₄ 红色荧光粉的研究, 在以往的报道中主要集中在怎么提升其红色发光性能, 如通过共掺杂碱金属 Li⁺, Na⁺, K⁺离子电荷补偿剂[11] 和共掺杂具有能量传递的稀土离子如 Sm³⁺ [12] 或非稀土离子 Bi³⁺ [13]。在 CaWO₄:Eu³⁺荧光粉中, WO₄²⁻ 到 Eu³⁺离子之间能量传递特别是其开始时间及结束时间等已有报道, 但是当 Eu³⁺-Sm³⁺共掺杂时, 掺杂离

子 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 之间的能量传递什么时候开始及结束还没相关的报道。因此，我们在研究改善 Eu^{3+} 红光发射的特性过程中，也对 Sm^{3+} 特征激发波长激发下 Sm^{3+} 到 Eu^{3+} 的能量传递特性进行了探究。

本文通过高温固相法制备了 Eu^{3+} , Sm^{3+} 单掺杂和 Eu^{3+} - Sm^{3+} 共掺杂 CaWO_4 荧光粉。通过测试室温下的 XRD, 光致发光光谱, 和时间分辨荧光光谱不同温度条件的荧光寿命研究了样品的相纯度和掺杂浓度对发光特性影响，并讨论了 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 能量传递机理。

2. 实验部分

2.1. 样品的制备

采用高温固相法制备了 Eu^{3+} , Sm^{3+} 单掺杂和 Eu^{3+} - Sm^{3+} 共掺杂 CaWO_4 荧光粉。首先，根据名义化学方程式 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40$), $\text{Ca}_{1-y}\text{WO}_4:\text{Sm}_y^{3+}$ ($y = 0.15$, 注：该浓度是基于 Eu^{3+} 最佳掺杂的浓度下($x = 0.10$), 能量传递所对应 Sm^{3+} 最佳共掺浓度)及 $\text{Ca}_{0.9-z}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.1}^{3+}, \text{Sm}_z^{3+}$ ($z = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) 的化学计量数比例称取原材料 CaCO_3 (A. R.), WO_3 (A. R.), Eu_2O_3 (99.99 %), Sm_2O_3 (99.98 %)，然后，将所称量好的原材料置于玛瑙研钵中研磨 0.5 h，使其混合均匀，并将研磨好的样品放入坩埚内，置于 1000°C 的高温管式炉在空气气氛下煅烧 5 h；最后，自然冷却至室温后，即可得到了白色粉末样品。

2.2. 样品的结构及发光特性表征

利用 Rigaku D/max-IIIA 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪对所得样品的晶体结构进行测试。该衍射仪所用阳极金属为铜 $K\alpha$ 靶，波长为 1.5406 Å，工作电压为 36 kV，工作电流为 20 mA，扫描步长 0.02°，在室温下进行。采用 Edinburgh FLS 920 高分辨率荧光光谱仪对测试了样品的激发和发射光谱，荧光衰减曲线和时间分辨荧光光谱。

3. 结果与讨论

3.1. 样品的金相分析

图 1 所示的是所测得的 Eu^{3+} , Sm^{3+} 单掺杂和 Eu^{3+} - Sm^{3+} 共掺杂 CaWO_4 代表性荧光粉样品的 XRD 结果和 JCPDS 标准卡片。我们从图 1 可以看出，纯 CaWO_4 , Eu^{3+} , Sm^{3+} 单掺杂和 Eu^{3+} - Sm^{3+} 共掺杂 CaWO_4 荧光粉样品的 XRD 衍射峰与编号为 JCPDS No. 86-1267 的标准卡片相一致，并没有出现其他杂峰。这表明所得样品是四方白钨矿结构的纯样，其空间群为 $I4_{1/a}$ (NO.88)。根据离子半径相同或者相近优先取代原则可知取代过程中，八配位的 Eu^{3+} ($R = 1.066$ Å) 和八配位的 Sm^{3+} ($R = 0.96$ Å) 取代的是八配位的 Ca^{2+} ($R = 1.12$ Å) 而不是四配位的 W^{6+} ($R = 0.42$ Å)。也正是因为如此，适量的 Eu^{3+} , Sm^{3+} 单掺杂和 Eu^{3+} - Sm^{3+} 共掺杂没有明显改变样品的晶体结构。

3.2. 光致发光性能分析

为了获得所制备 Eu^{3+} , Sm^{3+} 单掺杂和 Eu^{3+} - Sm^{3+} 共掺杂 CaWO_4 荧光粉样品的光致发光特征，我们测试了它们的激发光谱和发射光谱。

图 2 所示的是纯 CaWO_4 (a), $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:\text{Sm}_{0.15}^{3+}$ (b) 和 $\text{Ca}_{0.9}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}$ (c) 荧光粉的激发光谱。从图中可知，在 430 nm 发射波长监测下，纯 CaWO_4 样品的激发峰为一个范围从 240 nm 到 280 nm 宽带，其归属于 W-O 电荷迁移带，峰位位于 247 nm。在 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品中，在 616 nm 发射波长监测下，我们可以看到该样品的激发光谱由从 240 nm 到 350 nm 的宽带谱和从 350 nm 到 500 nm 系列线性两部分组成。

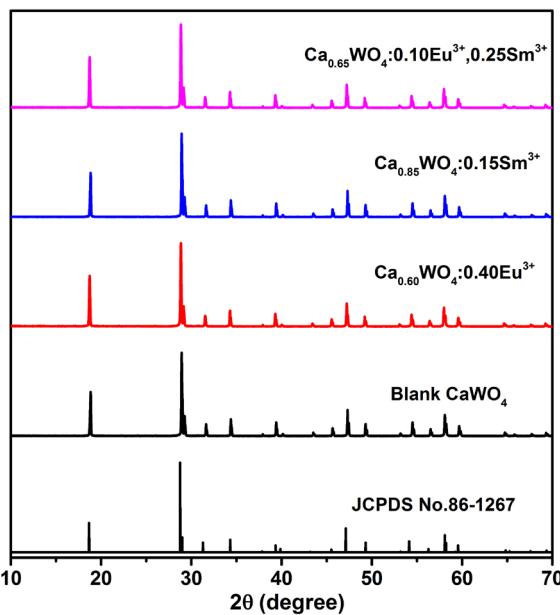


Figure 1. XRD patterns of $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x = 0, 0.40$), $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:\text{Sm}_{0.15}^{3+}$ and $\text{Ca}_{0.65}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.1}^{3+}, \text{Sm}_{0.25}^{3+}$ samples

图 1. $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x = 0, 0.40$), $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:\text{Sm}_{0.15}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_{0.65}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.1}^{3+}, \text{Sm}_{0.25}^{3+}$ 样品的 XRD 图

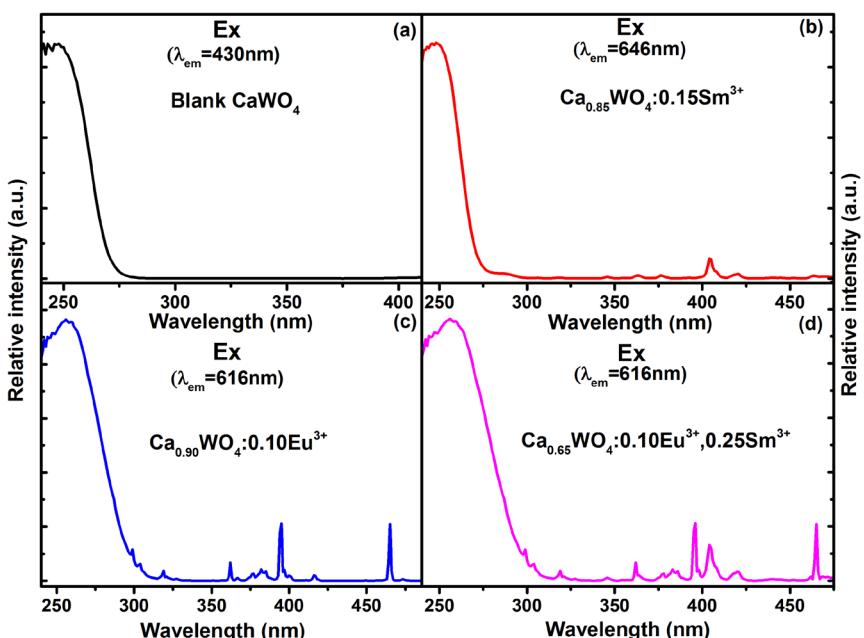


Figure 2. Excitation spectra of blank CaWO_4 (a), $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:\text{Sm}_{0.15}^{3+}$ (b), $\text{Ca}_{0.9}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}$ (c) and $\text{Ca}_{0.65}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}, \text{Sm}_{0.25}^{3+}$ (d) samples. The monitored emission wavelengths have been denoted in the figure

图 2. 纯 CaWO_4 (a), $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:\text{Sm}_{0.15}^{3+}$ (b), $\text{Ca}_{0.9}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}$ (c) 和 $\text{Ca}_{0.65}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}, \text{Sm}_{0.25}^{3+}$ (d) 样品的激发光谱，监测波长已标图中

通过与纯 CaWO_4 样品激发光谱对比，不难发现 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 宽带激发光谱变得更宽，其主要归因于 W-O 和 Eu-O 的电荷迁移带重叠[10]；此外，电荷迁移带的峰位明显蓝移，位于 260 nm 附近。对于系列线状激

发峰，其属于 Eu^{3+} 的 f-f 禁戒跃迁，其中，位于 395 nm 和 465 nm 的主峰所对应的跃迁分别是 $^7\text{F}_0$ - $^5\text{L}_6$ 和 $^7\text{F}_0$ - $^5\text{D}_2$ ，激发强度最强，其他 Eu^{3+} 的激发峰相比较弱[14]。由此可见， Eu^{3+} 单掺杂 CaWO_4 荧光粉除了对紫外有强烈的吸收，其对 390 nm 附近的紫外光和 464 nm 附近的蓝光也是具有较强的吸收能力。对于在 616 nm 监测下所得的 $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:\text{Sm}_{0.15}^{3+}$ 荧光粉激发光谱，除了到紫外区域内的 W-O 和 Sm-O 的电荷迁移带，我们也观察到了峰位位于 306 nm, 317 nm, 346 nm, 364 nm, 376 nm, 390 nm, 421 nm, 440 nm, 464 nm, 482 nm, 500 nm 和 530 nm 的系列线状 Sm^{3+} 特征激发峰，其分别对应于 Sm^{3+} 从基态 $^6\text{H}_{5/2}$ 到激发态 $^4\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{11/2}$, $^4\text{D}_{7/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{D}_{5/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$ + $^4\text{M}_{19/2}$, $^4\text{G}_{9/2}$ + $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$ + $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{G}_{7/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ + $^4\text{M}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2}$ 的跃迁。此外，对于 Sm^{3+} 特征激发峰，我们发现位于 404 nm 使其主峰，这与以往文章报道相一致[12]。

图 3(a) 所示的是纯 CaWO_4 样品在 247 nm 激发波长激发下的发射光谱。从图中可以看出，纯 CaWO_4 的发射光谱是一个宽带发射，范围从 350 nm 横跨至 600 nm，峰位位于 430 nm 附近。根据原子轨道原理， CaWO_4 的位于紫外光区的强吸收带来自 WO_4^{2-} 基团的 $^1\text{A}_1$ 基态到 ^1B ($^1\text{T}_2$) 的高振动能级的允许跃迁；相应地，当电子由 ^1B ($^1\text{T}_2$) 的最低振动能级跃迁回到 $^1\text{A}_1$ 基态则会引起发光[9]。也就是说，纯 CaWO_4 的激发光谱和发射光谱均来源于基质本身，是一种自激活材料。通过观察纯 CaWO_4 激发和发射光谱光谱以及 $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:\text{Sm}_{0.15}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_{0.9}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}$ 三个样品的激发光谱，我们可以发现基质的发射光谱和掺杂离子 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 特征激发是互相重叠的，而 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 的特征激发也是有部分重叠，如 404 nm 的 Sm^{3+} 特征激发峰。鉴于此，我们很容易想到在紫外激发下基质的发射能量可能会被掺杂离子 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 重吸收，进而导致 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 的发射，而若以 Sm^{3+} 特征激发波长激发样品，则可能出现 Eu^{3+} 的发射。也就是说，他们之间是具有能量传递关系的。为了进一步验证以上能量传递的存在，特别是 Sm^{3+} 到 Eu^{3+} 的能量传递，我们测试了 Eu^{3+} - Sm^{3+} 共掺杂 CaWO_4 荧光粉样品的激发和发射光谱。

图 2(d) 所示的是 $\text{Ca}_{0.65}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.15}^{3+}, \text{Sm}_{0.20}^{3+}$ 样品在发射波长 646 nm 和 616 nm 监测下的激发光谱。从图中可以看出，除了归属于电荷迁移带的激发，在波长 646 nm 监测下，我们可同时获得 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 的激发光谱，而在波长 616 nm 监测下时只可获得 Eu^{3+} 的激发波长。图 3(b) 和 图 3(c) 分别所示的是 $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:\text{Sm}_{0.15}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_{0.9}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}$ 样品分别在基质激发波长 247 nm, Eu^{3+} 激发波长 393 nm 和 Sm^{3+} 激发波长 404 nm 的发射光谱。这些发射光谱表明，在基质激发下可获得基质自身宽带发射以及掺杂离子 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 的特征发射，而在 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 的激发波长激发下，仅能获得掺杂离子 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 的特征发射，并不能获得基质的宽带发射。由此可知，基质到掺杂离子 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 确实具有能量传递，且该传递是单方向的。从图 4(a) 可以看出，当以波长位于 616 nm 的 Eu^{3+} 特征发射强度为监测波长时，在 247 nm 激发波长激发下， Eu^{3+} 的发射强度随其浓度先增后减，最佳掺杂浓度为 0.15。图 3(d) 所示的是 $\text{Ca}_{0.65}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}, \text{Sm}_{0.25}^{3+}$ 在 393 nm 的 Eu^{3+} 特征激发波长和 404 nm 的 Sm^{3+} 特征激发波长激发下的发射光谱。从此图中可以很明显看到，393 nm 激发能获得 Eu^{3+} 的发射，而在 404 nm 激发同时可获得 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 发射。图 4(b) 所示的是 $\text{Ca}_{0.9-z}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.1}^{3+}, \text{Sm}_z^{3+}$ ($z = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) 样品不同 Sm^{3+} 掺杂浓度下的发射光谱。从图中光谱可知，在 Sm^{3+} 的特征激发波长 404 nm 激发下， Sm^{3+} 的发射强度随着 Sm^{3+} 掺杂浓度的增加先增强，随后因浓度淬灭原因而强度降低，其发射强度最强所对应的 Sm^{3+} 浓度为 0.15，即 Sm^{3+} 的最佳掺杂浓度；然而，对与 Eu^{3+} 的发射强度，在 404 nm 激发下其掺杂浓度虽然是不变的，但 Eu^{3+} 发射强度 Sm^{3+} 掺杂浓度的增加而持续增强，并没有出现减弱。由此可推断，这是由于 Sm^{3+} 到 Eu^{3+} 之间确实存在能量传递特性，才使得 Eu^{3+} 发射强度会持续增强而不出现发光减弱现象。

综合以上纯 CaWO_4 , $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:\text{Sm}_{0.15}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_{0.9}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}$ 三个样品的激发和发射光谱可知，在紫外的基质激发波长激发下，基质到 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 掺杂离子是具有能量传递的；在 Sm^{3+} 的特征激发光谱激发下，掺杂离子 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 之间也是具有能量传递的。

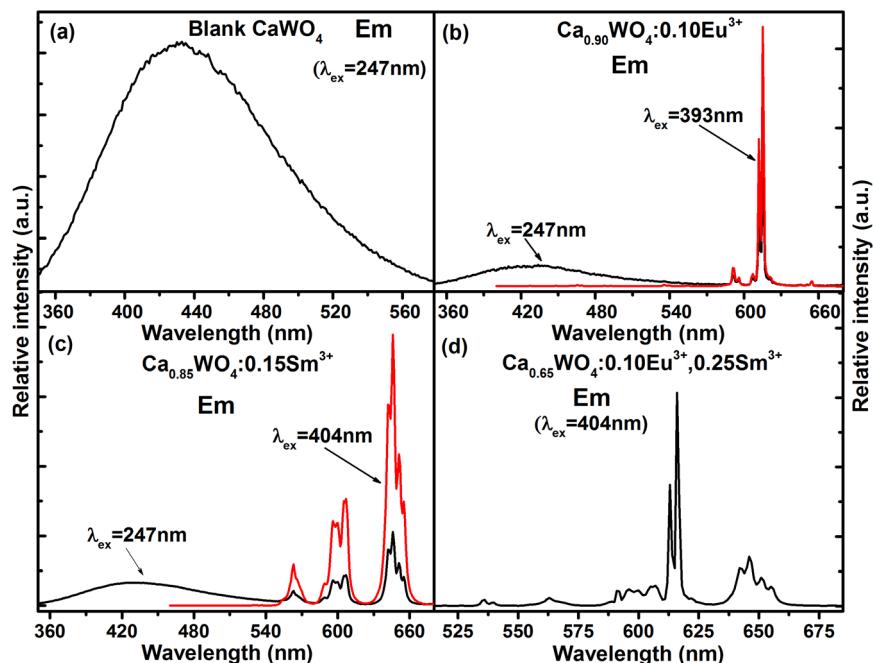


Figure 3. Emission spectra of blank CaWO_4 (a), $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:\text{Sm}_{0.15}^{3+}$ (b), $\text{Ca}_{0.9}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}$ (c) and $\text{Ca}_{0.65}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}, \text{Sm}_{0.25}^{3+}$ (d) samples. The excitation wavelengths have been denoted in the figure

图 3. 纯 CaWO_4 (a), $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:\text{Sm}_{0.15}^{3+}$ (b), $\text{Ca}_{0.9}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}$ (c) 和 $\text{Ca}_{0.65}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.10}^{3+}, \text{Sm}_{0.25}^{3+}$ (d) 样品的发射光谱，激发波长已标图中

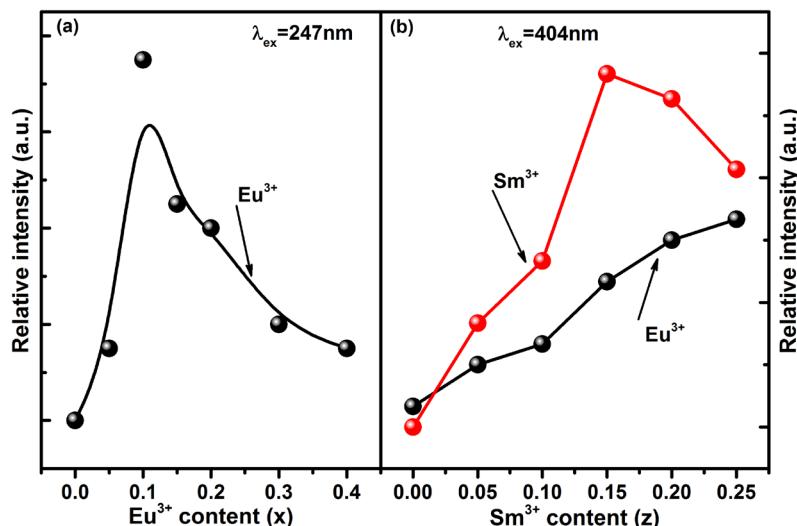


Figure 4. (a) Relative emission intensity of Eu^{3+} monitored at the wavelength of 616 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$) in the samples of $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40$); (b) Relative emission intensity of Eu^{3+} monitored at the wavelength of 616 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$) and Sm^{3+} monitored at the wavelength of 646 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 404 \text{ nm}$) in the samples of $\text{Ca}_{0.9-z}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.1}^{3+}, \text{Sm}_z^{3+}$ ($z = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$)

图 4. 在 247 nm 激发波长激发下, $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40$) 样品中 Eu^{3+} 在发射波长 616 nm 处的相对发射强度; (b) 在 247 nm 激发波长激发下, $\text{Ca}_{0.9-z}\text{WO}_4:\text{Eu}_{0.1}^{3+}, \text{Sm}_z^{3+}$ ($z = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) 样品中 Eu^{3+} 在发射波长 616 nm 处和 Sm^{3+} 在发射波长 646 nm 处的相对发射强度

4. 结论

在本工作中，我们采用高温固相法制备了 Eu³⁺和 Sm³⁺单掺杂以及 Eu³⁺-Sm³⁺共掺杂 CaWO₄ 系列荧光粉。对相关样品进行了 XRD 表征，发现以上掺杂对 CaWO₄ 晶体结构没有影响。通过室温光致发光特性研究发现：1)CaWO₄ 是一种蓝光宽带发光的自发光材料；2)Eu³⁺单掺杂的最佳浓度是 0.10，且在此最佳浓度下，能量传递所对应 Sm³⁺最佳共掺的最佳浓度是 0.15；3)在基质、Eu³⁺和 Sm³⁺的特征激发波长激发下，Eu³⁺和 Sm³⁺单掺杂和共掺杂样品能发出红光；4)证明了基质到 Eu³⁺和 Sm³⁺掺杂离子以及 Sm³⁺到 Eu³⁺之间具有能量传递。

参考文献 (References)

- [1] Mueller-Mach, R., Mueller, G., Krames, M.R., Höppe, H.A., Stadler, F., Schnick, W., Juestel, T. and Schmidt, P. (2005) Highly Efficient All-Nitride Phosphor-Converted White Light Emitting Diode. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, **202**, 1727-1732. <https://doi.org/10.1002/pssa.200520045>
- [2] Bachmann, V., Ronda, C. and Meijerink, A. (2009) Temperature Quenching of Yellow Ce³⁺ Luminescence in YAG:Ce. *Chemistry of Materials*, **21**, 2077-2084. <https://doi.org/10.1021/cm8030768>
- [3] Kang, F.W., Peng, M.Y., Zhang, Q.Y. and Qiu, J.R. (2014) Abnormal Anti-Quenching and Controllable Multi-Transitions of Bi³⁺ Luminescence by Temperature in a Yellow-Emitting LuVO₄:Bi³⁺ Phosphor for UV-Converted White LEDs. *Chemistry: A European Journal*, **20**, 11522-11530. <https://doi.org/10.1002/chem.201402081>
- [4] Tang, Z.L., Zhang, F., Zhang, Z.T., Huang, C.Y. and Liu, Y.H. (2000) Luminescent Properties of SrAl₂O₄: Eu, Dy Material Prepared by the Gel Method. *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 2129-2132. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00092-3)
- [5] Kang, F.W., Zhang, H.S., Wondraczek, L., Yang, X.B., Zhang, Y., Lei, D.Y. and Peng, M.Y. (2016) Band-Gap Modulation in Single Bi³⁺-Doped Yttrium-Scandium-Niobium Vanadates for Color Tuning over the Whole Visible Spectrum. *Chemistry of Materials*, **28**, 3693-2703. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00277>
- [6] Kang, F.W., Yang, X.B., Peng, M.Y., Wondraczek, L., Ma, Z.J., Zhang, Q.Y. and Qiu, J.R. (2014) Red Photoluminescence from Bi³⁺ and the Influence of the Oxygen-Vacancy Perturbation in ScVO₄: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 7515-7522. <https://doi.org/10.1021/jp4081965>
- [7] Lou, X.M. and Chen, D.H. (2008) Synthesis of CaWO₄:Eu³⁺ Phosphor Powders via a Combustion Process and Its Optical Properties. *Materials Letters*, **62**, 1681-1684. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.066>
- [8] Wang, W.X., Yang, R.P., Cheng, Z.Y., Hou, Z.Y., Li, C.X. and Lin, J. (2011) Patterning of Red, Green, and Blue Luminescent Films Based on CaWO₄:Eu³⁺, CaWO₄:Tb³⁺, and CaWO₄ Phosphors via Microcontact Printing Route. *Applied Materials & Interfaces*, **3**, 3921-3928. <https://doi.org/10.1021/am2008008>
- [9] Kang, F.W., Hu, Y.H., Chen, L., Wang, X.J., Mo, Z.F., Wu, H.Y. and Ju, G.F. (2012) Eu³⁺ Doped CaWO₄—A Potential Red Long Afterglow Phosphor. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **107**, 833-837. <https://doi.org/10.1007/s00340-012-4957-1>
- [10] Kang, F.W., Hu, Y.H., Chen, L., Wang, X.J., Wu, H.Y. and Mu, Z.F. (2012) Luminescent Properties of Eu³⁺ in MWO₄ (M= Ca, Sr, Ba) Matrix. *Journal of Luminescence*, **135**, 113-119. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.041>
- [11] Cao, F.B., Tian, Y.W., Chen, J.Y., Xiao, L.J. and Wu, Q.(2009) Novel Red Phosphors for Solid-State Lighting: Ca_{0.54}Sr_{0.34-1.5x}Eu_{0.08}La_x(MoO₄)_y(WO₄)_{1-y}. *Journal of Alloys and Compounds*, **475**, 387-390. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.026>
- [12] Kang, F.W., Hu, Y.H., Wu, H.Y., Mu, Z.F., Ju, G.F., Fu, C.J. and Li, N.N. (2012) Luminescence and Red Long Afterglow Investigation of Eu³⁺-Sm³⁺ CO-Doped CaWO₄ Phosphor. *Journal of Luminescence*, **132**, 887-894. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.11.022>
- [13] Yan, S.X., Zhang, J.H., Zhang, X., Lu, S.Z., Ren, X.G., Nie, Z.G. and Wang, X.J. (2007) Enhanced Red Emission in CaMoO₄: Bi³⁺, Eu³⁺. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 13256-13260. <https://doi.org/10.1021/jp073991c>
- [14] Kang, F.W., Zhang, Y. and Peng, M.Y. (2015) Controlling the Energy Transfer via Multi Luminescent Centers to Achieve White Light/Tunable Emissions in a Single-Phased X2-Type Y₂SiO₅:Eu³⁺, Bi³⁺ Phosphor for Ultraviolet Converted LEDs. *Inorganic Chemistry*, **54**, 1462-1473. <https://doi.org/10.1021/ic502439k>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aac@hanspub.org