无机固体发光材料的合成及其相关理论研究

王育华*, 韩丽丽, 曾巍, 朱革, 王倩, 陈文波

兰州大学物理科学与技术学院功能与环境材料研究所, 兰州 730000

* E-mail: wyh@lzu.edu.cn

收稿日期: 2014-07-27; 接受日期: 2014-10-28

国家杰出青年科学基金(批准号: 50925206)、国家自然科学基金(批准号: 10874061)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 200807300010)资助项目

摘要 无机固体发光材料是功能材料的一个重要分支, 在工农业生产、军事、消防和人们生活的许多方面得到广泛应用. 本文主要结合本课题组近年来在三维等离子平板显示用真空紫外发光材料、长余辉发光材料及白光 LED 用发光材料等方向的研究工作, 从发光材料的设计、制备、结构表征、性能分析以及发光机理等方面, 对其研究进展进行综述, 并对今后的发展进行展望.

关键词

发光材料
等离子平板显示器
LED
长余辉

1 真空紫外发光材料

等离子平板显示器(PDP)是继阴极射线管显示器(CRT)和液晶显示器(LCD)之后的一种新颖直视图像显示器件, 因其显示器不存在偏振光问题, 可以产生逼真的 3D 影像并且能 360°全视角观看, 在平板显示领域占据重要地位^[1-3].

荧光粉是决定 PDP 显示质量的关键因素, 关系到器件的亮度、色度、分辨率等重要性能指标, 其只有在真空紫外(VUV)147 和 172 nm 处存在良好的吸收才能满足 PDP 显示应用的要求. 目前商用 PDP 三基色荧光粉主要为: 红粉(Y,Gd)BO₃, 绿粉 Zn₂SiO₄:Mn²⁺, BaAl₁₂O₁₉:Mn²⁺ 以及蓝粉 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (BAM). 然而, 以上荧光粉存在以下问题: (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺的色纯度较差, Zn₂SiO₄:Mn²⁺和 BaAl₁₂O₁₉:Mn²⁺的衰减时间较长, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺的稳定性较差. 这些问题将分别导致 PDP 的显示色度不足、画面滞后、亮度和使用寿命下降, 远不能满足(3D)PDP 显

示的技术要求. 针对以上关键技术问题, 本课题组近几年来开展了关于 PDP 商用荧光粉发光性能改善、新型发光材料探索及发光机理等方面的研究, 以下是一些研究进展.

1.1 现有材料的改性研究

PDP 商用红色发光材料(Y,Gd)BO₃:Eu³⁺发射谱线处于红色光区, 其外层电子组态为 4f⁶, 最低激发态是 ⁵D₀. 这些谱线对应于 4f⁶ 电子组态内从激发态 ⁵D₀ 能级到 ⁷F_J(J=0~6)能级的跃迁发射^[4,5]. Eu³⁺在(Y,Gd)BO₃:Eu³⁺中占据中心对称格位, 波长为 592 nm 的 ⁵D₀-⁷F₁ 的磁偶极跃迁为主要跃迁, 不是纯的红光发射, 这就是其色纯度较差的原因. 近年来课题组通过 Li⁺, Na⁺, K⁺等离子的掺杂改善了其发光性能, 研究表明 Li⁺, Na⁺, K⁺的掺杂可以得到更高的 R/O 比和更好的色纯度(图 1 和 2), 这可能是因为不等价取代导致晶格中更多电子-空穴对的形成, 提高了基质向激活离子的能量传递效率, 其中 Li⁺掺杂样品性能最

引用格式: 王育华, 韩丽丽, 曾巍, 等. 无机固体发光材料的合成及其相关理论研究. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 617-634
Wang Y H, Han L L, Zeng W, et al. Synthesis and luminescence properties of inorganic solid luminescence materials (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 617-634, doi: 10.1360/N092014-00271

图1 $(Y_{0.59}Gd_{0.25}M_{0.06})BO_3:0.10Eu^{3+}$ ($M=Li, Na$ 和 K)在 612 nm 监控下的激发光谱^[6]

图3 (网络版彩图) $Y_{0.65-x}Gd_{0.25}Li_xBO_3:0.10Eu^{3+}$ ($0.00 \leq x \leq 0.10$)的发射光谱^[6]

图2 $(Y_{0.59}Gd_{0.25}M_{0.06})BO_3:0.10Eu^{3+}$ ($M=Li, Na$ 和 K)发射光谱的积分强度^[6]

佳, 与未掺杂的 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 相比最佳 Li^+ 浓度为 6%, 最佳 Li^+ 浓度为 6%, 该样品发光强度可达到商用红粉的 145%^[6](图 3).

针对商用绿色发光材料 $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ 在发光效率低、衰减时间长等关键问题, 通过高温固相法在 $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ 绿色荧光粉中掺入了 S 离子, 由于 S 离子半径比 O 离子半径大, 可以有效阻止 O 空位的形成以及 Mn 的移动. 图 4 和 5 分别给出 $BaAl_{12}O_{19}$ 晶体结构以及 S 掺杂以及未掺杂样品的激发和发射光谱, 可以看出 S 掺杂之后发光亮度提高了 33%. 同时将原料中有毒的 $BaCO_3$ 用无毒的 $BaSO_4$ 进行替换, 实现了绿色生产, 对工业生产具有重要的指导意义^[7].

图4 (网络版彩图) $BaAl_{12}O_{19}$ 晶体结构^[7]

图5 S 掺杂以及未掺杂样品的激发和发射光谱^[7]

掺杂元素可用于提高发光材料在真空紫外应用波段(如 147 nm)的吸收强度, 从而提高其发光效率,

同时掺杂元素也可能影响发光材料的余辉特性. 通过高温固相法在 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 绿色荧光粉中进行了 Si-N 掺杂, 研究结果表明, 掺杂后衰减时间降低至 4.05 ms 并且发光亮度提高了 19%, 如图 6 和 7 掺杂以及未掺杂样品激发发射光谱以及 Mn^{2+} 的衰减曲线^[8] 所示.

目前, BAM 是应用于 PDP 中无可替代的蓝色发光材料, 但在应用过程中还存在部分缺陷, 主要为合成温度过高以及发光性能不稳定, 这些问题限制了其使用对象的性能或使用寿命. Oshio 等人^[9]最先报道了 BAM 在热处理过程中有部分 Eu^{2+} 被氧化成了 Eu^{3+} . 随后, 许多研究工作都认同或进一步证实了该机理^[10]. 而同时, 一些不同的热劣化机理也陆续被提了出来, 如一些学者认为有部分水分子在热处理过

程中被引入了 BAM 的镜面层^[11], 另一些学者认为 BAM 的热劣化的主要原因是晶格畸变, 即某种类类似于肖特基缺陷的晶格空位在热处理过程中的产生^[12,13]. 因此, 通过掺杂改性或者包覆等来改善 BAM 的发光性能成为研究 BAM 的热劣化机理重要手段. 对此, 课题组通过高温固相法在 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 荧光粉中进行了 Si-N 掺杂, 有效提高 BAM 的稳定性以及发光强度并获得多种形貌, 其发射光谱及扫描电子显微镜图片见图 8 和 9, 该种改进的荧光粉为提高 PDP 用荧光粉荧光效率提供了思路^[14].

1.2 新材料的开发

针对目前 VUV 三基色发光材料在发光效率低、衰减时间长及稳定性差等方面不足, 课题组也对新

图 6 Si-N 掺杂以及未掺杂 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 样品的激发和发射光谱^[8]

图 7 Si-N 掺杂以及未掺杂 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 样品中 Mn^{2+} 的衰减曲线^[8]

图 8 掺杂以及未掺杂 Si_3N_4 的 $\text{BAM}:\text{0.1Eu}^{2+}, \text{0.12Mn}^{2+}$ 在 147 nm 激发下的发射光谱^[14]

图 9 不同 Si_3N_4 浓度掺杂下的 $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 扫描电子显微镜图片^[14]

(a) 未掺杂 Si_3N_4 ; (b) 0.5% Si_3N_4 ; (c) 1% Si_3N_4 ; (d) 8% Si_3N_4

型 VUV 发光材料进行了很多探索. 表 1 列出了近年来得到的红、绿、蓝新型 VUV 发光材料.

课题组开发了一系列性能优异的三基色发光材料, 其中针对真空紫外绿粉衰减时间较长从而导致画面滞后的问题开发了一种低维结构发光材料 $\text{Na}_3\text{GdP}_2\text{O}_8:\text{Tb}^{3+}$, 该材料不仅具有较强的发光亮度, 且其衰减时间远低于日本化成商用绿粉 KX-503 的衰减时间. 另外, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 以及 $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$ 中掺杂 Tb^{3+} 也实现了高效绿色发光, 其发光亮度可比于商用粉, 有望应用于 3DPDP.

在探索具有高效发光效率的发光材料过程中, 我们也获得了几种具有量子剪裁现象的材料. 量子剪裁是通过高能光子转换为多个低能光子的过程, 该现象多在氟化物中被发现, 在这里本文开发了几种具有量子剪裁效应的 Tb^{3+} 掺杂的氧化物: $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Na}_3\text{Gd}_{0.9-x}\text{Y}_x\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$, $\text{K}_2\text{Gd}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4):\text{Tb}^{3+}$, 它们在真空紫外光激发下量子效率均高于 100%; 并且通过对 $\text{Na}_3\text{Gd}_{0.9-x}\text{Y}_x\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ 的研究证实

表 1 新型 PDP 发光材料

	新型发光材料	文献
红色	$\text{Na}_3\text{Y}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8:\text{Eu}^{3+}$	[15]
	$\text{GdBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}:\text{Eu}^{3+}$	[16]
	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$	[17]
	$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$	[17]
	$\text{Na}_3\text{GdP}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$	[18]
	$\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$	[19]
	$\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$	[20]
绿色	$\text{Na}_3\text{GdP}_2\text{O}_8:\text{Tb}^{3+}$	[21]
	$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$	[22]
	$\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$	[23]
	$\text{GdT}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$	[24]
	$(\text{Y},\text{Tb})\text{PO}_4$	[25]
	$\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$	[26]
	$\text{K}_2\text{Y}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4):\text{Tb}^{3+}$	[27]
	$\text{Na}_3\text{Gd}_{0.9-x}\text{Y}_x\text{Si}_3\text{O}_9:0.1\text{Tb}^{3+}$	[28]
	$\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}:\text{Tb}^{3+}$	[29]
	$\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}$	[30]
	$\text{KSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$	[31]
	$\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$	[32]
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}, \text{Na}^+$	[33]
	$\text{SrR}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$	[34]
	$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$	[35]
	$\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Tb}^{3+}$	[36]
	$\text{BaGdB}_9\text{O}_{16}:\text{Tb}^{3+}$	[37]
蓝色	$\text{NaCaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$	[38]

了 Gd 在 Tb-Tb 量子剪裁过程中不仅可以作为参照物, 同时可以起到能量通道的作用, 这为深入探索真空紫外发光机理提供了更多的实验证据(图 10~12).

除了三基色发光材料, 在真空紫外激发下的多色发光材料由于其有潜力应用于无汞荧光灯也受到了广泛关注. 课题组通过固相反应法, 合成了一系列可被真空紫外光激发的稀土离子激活的多色发光材料: 通过在 $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ 基质中掺杂 Ce^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} 和 Mn^{2+} 稀土离子, 实现了从紫光到红光的多色发射; 三掺杂 Ce^{3+} , Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 可实现白色发射; Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} 以及 Tm^{3+} 掺杂的 $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ 可实现真空紫外激发下的多色发光, 这些材料均显示出在无汞荧光灯领域里潜在的应用前景.

除新材料开发, 本文对发光机理也进行了研究. 课题组详细比较了在 147 nm 激发下 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 在 $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ 中的发光性能及其能量转移方式^[39]. 结果发现 Tb^{3+} 离子激活的荧光粉的相对发光效率高于 Eu^{3+} 离子激活的发光材料, 这主要是因为 147 nm 激发下 PO_4 基团中的成键轨道上的电子可以吸收 147 nm 处的激发能量而跃迁到反键轨道, 而 Tb^{3+} 位于真空紫外区域的能级高于 Eu^{3+} , 其与位于 147 nm 处的 PO_4 基团吸收带之间的能级差小, 因此, 激发电子在转移过程中能量损失小, 更多的能量可以转移到 Tb 的激发能级, 从而转化为可见光发射, 从而为真空紫外机理研究奠定了一定的理论实验依据(图 13 和 14).

图 10 $\text{Na}_3\text{Gd}_{0.97}\text{Tb}_{0.03}\text{P}_2\text{O}_8$ (实线)以及 $\text{Na}_3\text{Gd}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{P}_2\text{O}_8$ (虚线)在 147 nm 激发下的发射光谱
插图为 Tb^{3+} 系列掺杂样品的色品坐标图^[21]

图 11 (网络版彩图) $\text{Na}_3\text{Gd}_{0.9-x}\text{Y}_x\text{Si}_3\text{O}_9:0.1\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 0.6$) 分别在 193, 231, 274 以及 352 nm 激发下的发射光谱(通过 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3-^7\text{F}_6$ 发射位置进行归一化)^[28]

图 12 $\text{Na}_3\text{Gd}_{1-x-y}\text{Tb}_y\text{Si}_3\text{O}_9$ 中的量子剪裁以及能量传递示意图^[28]

图 13 $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ (a), $\text{Na}_3\text{Gd}_{0.94}(\text{PO}_4)_2:0.06\text{Tb}^{3+}$ (b) 以及 $\text{Na}_3\text{Gd}_{0.94}(\text{PO}_4)_2:0.06\text{Eu}^{3+}$ (c) 在 147 nm 激发下的发射光谱比较^[39]

2 长余辉发光材料

长余辉发光是指发光材料在停止激发源后, 发光不会立即消失, 而是持续一段时间(从数秒到几十

个小时)的发光现象. 这种长余辉材料在吸收可见光或者紫外光时, 能够储存一部分能量, 然后将这部分能量以可见光的形式缓慢释放出来, 继而成为一种长余辉发光. 而且这样的“蓄光-发光”过程几乎

图 14 $\text{Na}_3\text{Gd}_{0.94}(\text{PO}_4)_2:0.06\text{Tb}^{3+}$ (a)和 $\text{Na}_3\text{Gd}_{0.94}(\text{PO}_4)_2:0.06\text{Eu}^{3+}$ (b)能级示意图^[39]

可以无限重复,直到达到材料的不稳定极限为止.因此长余辉材料是一种节能、清洁的新型弱照明光源,它的这一特点使其可以应用于多种场合,尤其是在不能提供电能或不能采用明火照明的区域可以进行微弱照明或指示光源.长余辉材料存在的2个最主要的问题是长余辉材料的多色化和长余辉材料机理的研究.由于绿色($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+})^[40]和蓝色($\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+})^[41]长余辉材料早得到较为系统的研究,其余辉时间超过24 h且已商业化利用.那么面对这样一个现状,在长余辉材料的多色化方面,本文对现有材料进行了改性研究的同时也开发了一系列性能良好的新型长余辉发光材料.长余辉机理方面,发现了 Eu^{2+} 到 Eu^{3+} 的光电离现象,为现有长余辉机理提供了有力的实验证明.

2.1 现有材料的改性

利用能量传递理论在长余辉材料基质 SrAl_2O_4 : Ce^{3+} , Mn^{2+} ^[42]中实现了颜色从蓝色到绿色的余辉多色化.图15为 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:1\%\text{Ce}^{3+}$, $x\%\text{Mn}^{2+}$ 系列样品的发射光谱.在273 nm的激发下,固定 Ce^{3+} 的掺杂浓度为1%,我们发现随着 Mn^{2+} 浓度的增加, Ce^{3+} 在374 nm的发射峰逐渐降低,而处于515 nm的 Mn^{2+} 的发射峰逐渐增强.利用能量传递的原理,实现了在同一基质中从蓝色到绿色可调的长余辉发光材料(图16).

在 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 中,共掺 Ce^{3+} 和 Dy^{3+} ,通过能量传递实现白色长余辉^[43].图17为系列样品在335 nm激发下发射图谱,固定 Ce^{3+} 的掺杂浓度,随着 Dy^{3+} 掺杂浓度的提高, Ce^{3+} 的发射强度逐渐降低,而 Dy^{3+} 的发射增强.这说明 Ce^{3+} 把能量传递给 Dy^{3+} .

图18为系列样品的余辉衰减曲线. Ce^{3+} , Dy^{3+} 共

图 15 (网络版彩图) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:1\%\text{Ce}^{3+}$, $x\%\text{Mn}^{2+}$ 系列样品的发射光谱^[42]

图 16 (网络版彩图) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:1\%\text{Ce}^{3+}$, $x\%\text{Mn}^{2+}$ 系列样品的色坐标图^[42]

掺的余辉初始亮度和时间均优于 Ce^{3+} , Dy^{3+} 单掺的样品. $\text{Sr}_{1.965}\text{Al}_2\text{SiO}_7:0.005\text{Ce}^{3+}$, 0.03Dy^{3+} 的样品余辉时间可以持续50 min^[43]

在 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 中,发现通过三掺 Ce^{3+} 提高了余辉^[44],如图19所示.固定 Eu^{2+} , Dy^{3+} 的掺杂浓度为0.01和0.02 mol,随着 Ce^{3+} 的掺杂浓度的提高,样品余辉逐渐增强,当掺杂到0.005 mol时,样品的余辉最长.

为了探究余辉增强的原因,本文测试了 Eu^{2+} , Dy^{3+} 共掺和 Eu^{2+} , Dy^{3+} 和 Ce^{3+} 三掺的样品的热释光曲线,如图20所示,通过热释光曲线表明,三掺 Ce^{3+} 提

图 17 (网络版彩图)系列样品 $\text{Sr}_{1.995-x}\text{Al}_2\text{SiO}_7:0.005\text{Ce}^{3+}, x\text{Dy}^{3+}$ 的发射图谱
(a), (b)和(c)分别为 $\text{Sr}_{1.995}\text{Al}_2\text{SiO}_7:0.005\text{Ce}^{3+}$, $\text{Sr}_{1.965}\text{Al}_2\text{SiO}_7:0.005\text{Ce}^{3+}, 0.03\text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{1.97}\text{Al}_2\text{SiO}_7:0.03\text{Dy}^{3+}$ 的光致发光照照片^[43]

图 18 (网络版彩图)系列样品 $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Al}_2\text{SiO}_7:x\text{Ce}^{3+}, y\text{Dy}^{3+}$ 的余辉衰减曲线

图 19 为系列样品 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, x\text{Ce}^{3+}$ 的余辉衰减曲线^[44]

图 20 $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 共掺和 $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和 Ce^{3+} 三掺的样品的热释光曲线^[44]

高了样品的有效陷阱数量,从而提高了样品的余辉。

2.2 新材料开发方面

课题组开发了一系列性能良好的长余辉材料,如表 2 所示. 其中, $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的余辉颜色为蓝绿色,余辉时间超过 24 h^[50]. 该基质中共有 2 种 Ba 的格位,掺杂的 Eu^{2+} 作为发光中心均可以进入这 2 种格位,分别发出位于 500 和 550 nm 的光(图 21). 单掺杂的样品并没有表现出很好的余辉现象(图 22),而当共掺入 Dy^{3+} 后样品的余辉性能有了很大的改进,从原有的 5 min 提高到了超过 24 h. 这主要是共掺入 Dy^{3+} 后产生了合适的陷阱,使其在常温下的余辉有了显著的增强。

本课题组研制了新型黄色长余辉发光材料 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$, 其余辉初始强度接近 5000 mcd/m², 余辉的持续时间大于 220 min^[49]. 峰值位于 620 nm 的橙黄色宽带发射是属于 Eu^{2+} 的 4f65d1-4f7

表 2 新型长余辉发光材料

新材料	发射波长	余辉时间	参考文献
$\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}:\text{Eu}^{2+}$	433 nm	0.72 h	[45]
$\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	580 nm	48 h	[46]
$\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$	622 nm	0.66 h	[47]
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$	528 nm	2 h	[48]
$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$	620 nm	3.6 h	[49]
$\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	506 nm	24 h	[50]
$\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$	542 nm	1.7 h	[51]
$\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}:\text{Eu}^{2+}$	550 nm	2.5 min	[52]
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$	483 nm	6 min	[53]
$\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	500 nm	1 h	[54]

图 21 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的激发与发射光谱和 $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱^[50]

图 23 (网络版彩图) $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ 的余辉衰减曲线和余辉光谱^[49]

图 22 $\text{Ba}_{3.992}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_{3.982}(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:0.008\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Dy}^{3+}$ 的余辉衰减曲线^[50]

图 24 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ 的热释光图谱^[49]

的跃迁. 在 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 样品中未发现明显的余辉现象, 但当掺入 Tm^{3+} 离子后, 样品的余辉时间可以长达 220 min. 这主要也是由于 Tm^{3+} 的加入, 产生了合适的陷阱, 从样品的热释光图谱中可以证明这一点(图 23). 当 Tm^{3+} 掺入后, 样品在 61℃ 出现了一个非常强的热释峰(图 24), 恰好处于 50~120℃ 这个对常温下余辉最有利的温度范围.

同样基于以上的方法, 本文在 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 材料中共掺如 Dy^{3+} , 经过 254 nm 紫外灯 5 h 的充分激发后, 可以产生 48 h 的黄色余辉(图 25)^[46]. 本文对样品的热释光图谱进行了深入的研究, 通过不同的放置时间, 发现在共掺样品 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 中, 位于 350 K 附近的热释峰是对样品的余辉起主要作用的. 而位于 425 和 470 K 附近的 2 个陷阱对常温下的余辉几乎没有贡献(图 26).

图 25 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的余辉衰减曲线^[46]

在 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料中, 本文通过对材料进行不同气氛下的合成及不同时间的紫外照射, 发现了

激发过程中 Eu^{2+} 到 Eu^{3+} 的光电离现象^[54]. 这为现有长余辉机理提供了有力的实验证明, 也改变了人们对于现有长余辉机理缺乏实验证明的现状. 在还原气氛下制备的样品 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 经过不同的辐照时间, 逐渐产生了 Eu^{3+} 的发射(图 27). 样品的颜色也有白色变为粉红色, 这说明在辐照的过程中产生了色心(图 28).

图 26 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的不同辐照时间下的热释光图谱^[46]

图 27 (网络版彩图) $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 辐照不同时间和 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的激发与发射光谱^[54]

图 28 (网络版彩图) $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 样品在紫外灯激发前(a)后(b)的照片^[54]

3 LED 发光材料

白光 LED, 是一种把电能直接转换为光能的固态半导体器件, 其具有高效、节能、环保等优点, 被誉为 21 世纪必然取代高能耗的白炽灯和易污染环境的含汞荧光灯的新一代光源, 具有广阔的发展前景. 随着 LED 技术的不断成熟和发展, 白光 LED 不仅在点光源方面有着显著应用, 同时在液晶显示、背光源以及大功率照明设备方面有着广泛的应用^[55-57]. 目前, 获得白光 LED 的典型方法主要有两种: 一种是 1996 年日亚化学公司推出高亮度发蓝光 InGaN 芯片与发黄光 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 荧光粉组合发出白光 LED, 该种组合方法一直是目前市场上主流的白光 LED 实现方式. 然而, 存在的主要问题是这种组合得到的光谱中缺乏红光成分, 导致器件显色性差($R_a \approx 70 \sim 80$), 色温较高($\text{CCT} \approx 7750 \text{ K}$), 一定程度上限制了其更广泛的应用^[58,59]; 另一种方法是利用近紫外 LED 芯片(380~410 nm)发出的近紫外光激发红绿蓝三基色荧光粉, 解决了第一种方法中缺少红光的问题, 但存在的主要问题是红色荧光粉发光效率低, 绿色和红色荧光粉对蓝光的再吸收作用降低了器件的转换效率以及三基色粉不同的退化速率也会导致颜色不稳定^[60,61]. 近年来, 为了解决以上问题, 有关荧光转换用发光材料体系的探索与研究层出不穷, 对现有白光 LED 用发光材料的改进工作以及新型荧光体系的探索几乎是齐头并进. 当前, 我们实验室对白光 LED 用发光材料的研究现状及发展动态主要表现在以下两个方面: 1) 对现有白光 LED 用发光材料, 尤其是针对传统的发光材料应用缺陷的改进. 2) 白光 LED 用发光材料新体系的探索与研究. 在本文中, 本研究组基于实验室近年来的主要工作, 针对蓝光和紫外光 LED 芯片激发两个方面进行了系统的阐述和总结.

3.1 蓝光芯片激发的已有发光材料性能的改进

1) 黄色荧光粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$)

通过高温固相法, 选用合适的助熔剂和电荷补偿剂, 增加了 Mn^{2+} 在 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 中的固溶度, 使得 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 高效能量传递成为可能, 在 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 中成功实现了黄绿光到深红光的转变, 有效解决了 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 光谱中缺乏红光发射的问题(图 29). 采用以热处理、低温预烧、高温煅烧三个步骤为主体的制备方法在相对较低的温度下(1200°C)煅烧成功制备了 $\text{YAG}:$

图 29 (网络版彩图)YAG:0.06Ce³⁺, xMn²⁺, xSi⁴⁺ (0≤x≤0.9)系列样品的色坐标以及紫外灯下照片^[62]

Ce³⁺单相. 经过扫描电子显微镜(SEM)测试发现, 前驱体具有尺寸均一, 分散均匀的立方块形貌(图 30). 在 460 nm 激发下, 样品表现为主峰位于 570 nm 的蓝光发射, 且具有较高的量子效率为 85.3%^[62].

2) 橙红色荧光粉 Sr₃SiO₅:Eu²⁺

目前, 商用 Sr₃SiO₅:Eu²⁺由于缺少高效的长波长发射组分使得显色性不满足白光 LED 的应用. 因此, 为了增强 Sr₃SiO₅:Eu²⁺的蓝光发射组分以满足白光 LED 的需求, 在 Sr₃SiO₅:Eu²⁺中共掺杂 Mg²⁺和 Ba²⁺离子, 通过调节发光中心 Eu²⁺离子周围的晶体场环境, 使得 Sr₃SiO₅:Eu²⁺的发射峰位置从 585 移动到 601 nm, 并且发射强度以及热稳定性也有了很大提高(图 31)^[63].

图 30 前驱体尺寸形貌^[62]

图 31 (网络版彩图)在 460 nm 激发下(Sr, Mg, Ba)₃SiO₅:Eu²⁺的发射光谱^[63]

3.2 紫外芯片激发的已有发光材料性能的改进和新材料开发

1) 已有的氮(氧)化物发光材料

通过气压烧结法制备得到纯氮 Ca_{1.4}Al_{2.8}Si_{9.2}N₁₆:Eu²⁺和 Ca₂Si₅N₈:Eu²⁺. Ca_{1.4}Al_{2.8}Si_{9.2}N₁₆:Eu²⁺最强激发峰在 400 nm 左右, 发射峰位于 592 nm 左右. 相比于 Ca-α-SiAlON, Ca_{1.4}Al_{2.8}Si_{9.2}N₁₆:Eu²⁺发射峰红移了 17 nm, 其强度是 Ca-α-SiAlON 的 1.8 倍. 相比于商用黄粉 YAG(P46-Y3), 其发光强度是商用粉的 1.2 倍. Ca_{1.4}Al_{2.8}Si_{9.2}N₁₆:Eu²⁺还具有优异的热稳定性, 在 250℃时, 其发射强度是室温下的 88%(图 32)^[64]. 对于气压法制备得到的 Ca₂Si₅N₈:Eu²⁺红色发光材料, 其最强激发峰在 400 nm 左右, 发射峰位于 608 nm 左右.

图 32 $\text{Ca}_{1.8}\text{Si}_{8.2}\text{Al}_{3.7}\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ 在 592 nm 激发下的发射光谱(a)以及与商用粉 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 的发射强度比较(b)^[64]

通过加入不同浓度的 BaF_2 , 使其光谱从 608 nm 红移到 622 nm 处, 并使发射强度增加了一倍。

2) 新型单一基质白光材料

本文选择在晶体格位丰富的磷灰石结构氧化物中, 通过 Eu^{2+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} 等稀土离子的共掺杂, 通过调节发光中心的掺杂比例在多种磷灰石结构的化合物中实现了单一基质的白光发射, 主要有 $\text{Sr}_{10}[(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{BO}_4)_{0.5}](\text{BO}_2):\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} , Mn^{2+} , $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} , $\text{Ca}_3\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_2:\text{xCe}^{3+}$, yMn^{2+} 等^[65-68], 其中在近紫外激发下, Eu^{2+} , Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 激活的 $\text{Sr}_{10}[(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{BO}_4)_{0.5}](\text{BO}_2)$ 可以分别表现出蓝、绿和红光

发射。通过调节 Tb^{3+} , Mn^{2+} 的掺杂浓度, $\text{Sr}_{10}[(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{BO}_4)_{0.5}](\text{BO}_2):\text{Eu}^{2+}$, Tb^{3+} , Mn^{2+} 样品可以表现出性能优异的暖白光发射, 色坐标为 (0.37, 0.30), 色温为 3512 K, 有潜力作为单一基质白光发射的发光材料用于暖白光 LED 方面(图 33)。此外, 本研究组也尝试了在其他结构的氧化物以及氮(氧)化物中进行了稀土离子的共掺杂, 并系统研究了其发光特性。主要工作有 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} , $\text{CaSr}_2\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$, Li^+ , Mn^{2+} 以及 $\text{Si}_5\text{AlON}_7(\beta\text{-SiAlON}):\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} 等^[69-71]。其中, 通过高温固相法合成了系列 $\text{CaSr}_2\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$, Li^+ , Mn^{2+} 样品。在紫外激发下, 通过调整 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 的

图 33 (网络版彩图)不同掺杂浓度下 $\text{Sr}_{10}[(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{BO}_4)_{0.5}](\text{BO}_2):\text{Eu}^{2+}$, Tb^{3+} , Mn^{2+} 的发射光谱情况(a)以及其色坐标变化情况(b)^[65]

比例, $\text{CaSr}_2\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$, Li^+ , Mn^{2+} 可以实现从蓝光到暖白光(色坐标为(0.388, 0.323), 色温 3284 K)再到橙红光的颜色可调发射(图 34). 对于以上工作, 再研究其发光特性的同时, 通过 Re 结构精修, 光谱表征以及衰减时间测试等一系列手段, 系统研究了稀土离子在不同基质中的格位占据情况以及不同稀土离子之间的能量传递类型、相互作用机理以及能量传递效率等问题. 表 3 给出了基于能量传递在单一基质中实现白光发射的一些主要工作以及其发光情况.

3) 新型多色荧光材料

除了紫外芯片激发的单一基质白光 LED 外, 紫外芯片激发的三基色发光材料组成的白光 LED 目前同样受到了人们的广泛关注. 这种组合方式不但可

图 34 (网络版彩图)不同 Mn^{2+} 浓度下 $\text{CaSr}_2\text{Al}_2\text{O}_6:0.03\text{Ce}^{3+}$, $0.03\text{Li}^+, y\text{Mn}^{2+}$ 系列样品的色坐标图^[70]

表 3 单一基质下白光发射的不同样品的发光特性

基质	激活剂离子	激发波长(nm)	色坐标	色温	参考文献
$\text{Sr}_{10}[(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{BO}_3)_{0.5}](\text{BO}_2)$	$\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	365	(0.37, 0.30)	CCT= 3512 K	[65]
$\text{Sr}_{10}[(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{BO}_3)_{0.5}](\text{BO}_2)$	$\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	354	(0.35, 0.32)	CCT= 4373 K	[66]
$\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$	$\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	352	(0.278, 0.353)	—	[67]
$\text{Ca}_5\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$	$\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}$	355	(0.377, 0.285)	3102 K	[68]
$\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$	$\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	359	(0.285, 0.340)	7659 K	[69]
$\text{CaSr}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Mn}^{2+}$	358	(0.388, 0.323)	3284 K	[70]
$\text{Si}_5\text{AlON}_7(\beta\text{-SiAlON})$	$\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	345	(0.357, 0.462)	—	[71]

以避免由于红光不足导致显色性差、色温较高等问题, 同时通过调节不同颜色发光材料配比, 所得到的白光 LED 可以实现颜色和色温的可调性, 有潜力应用在多种场合, 满足不同照明需求. 因此, 开发紫外芯片激发的新型多色荧光粉已经成为荧光粉领域的一个热点问题. 在探索和研究在紫外激发下新型的三基色发光材料方面, 本文主要研发了几种紫外 LED 激发的新型绿色和红色发光材料. 氧化物基发光材料主要有 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_4\text{La}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{NaYSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 等^[72-80]. 其中通过结构调控合成了 Ce^{3+} 激活的新型磷灰石结构绿色发光材料 $\text{Sr}_4\text{La}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$, 在紫外激发下表现出主峰位于 508 nm 的绿光发射且具有较高的发射强度, 封装后得到的白光 LED 器件具有优异的发光性能, 色坐标为(0.347, 0.340), 色温 4868 K, 显色指数 84.6(图 35). 同样通过结构调控合成了新型红色发光材料 $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Eu}^{3+}$, 在 393 nm 激发下, 样品发射出较强的红光发射, 色坐标为(0.658, 0.342), 发射强度为商用粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 1.97 倍, 且具有出色的热稳定性能, 有潜力作为一种新型高效的红色发光材料应用在紫外激发的白光 LED 方面(图 36). 表 4 给出了以上工作所提到材料的发光性能. 氮(氧)化物基发光材料方面, 主要工作有 $\text{Sr}_2\text{SiN}_z\text{O}_{4-1.5z}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$, $\beta\text{-SiAlON}:\text{Sm}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{YSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)等^[81-84], 具体的发光性能见表 4. 其中通过高温固相法在 $\text{NH}_3\text{-N}_2$ 气氛条件下合成的 $\text{Sr}_2\text{SiN}_z\text{O}_{4-1.5z}:\text{Eu}^{2+}$ ($0.7 < z < 1.2$)新型红色发光材料, 在 460 nm 激发下, 发射主峰位于 620 nm, 并且具有较高的量子效率(78%)和良好的热稳定性(图 37). 通过碳热还原法成功制备了 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{YSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)固溶体, 通过改变 Ca/Sr 比来调节 Eu^{2+} 离子周围晶

图 35 (网络版彩图)Sr₄La₂Ca₄(PO₄)₆O₂:Ce³⁺的 CIE 坐标随温度的变化趋势以及其封装后的数码照片和该器件的电致发光发光曲线^[75]

体场情况,在近紫外激发下,随着 Ca 取代 Sr 量的增加,该荧光粉发射峰从 540 nm 调节红移到 564 nm,具有良好的热稳定性,有望作为新型的绿色荧光粉应用在近紫外芯片激发的白光 LED 中(图 38).

4 结论

本论文针对 PDP、长余辉及 LED 方面目前商用

荧光粉存在的关键问题,主要介绍了本课题组对现有荧光粉的性能改性、新材料探索及发光机理等方面的一系列研究结果,主要有:

1) 真空紫外发光材料

研究分析了真空紫外发光材料的发光特性、发光动力学行为与结构特征的联系,并依据理论有效的改进了商用真空紫外发光材料的特性,初步阐明了在真空紫外激发下的发光机理.该工作为将来进一步提高真空紫外发光材料的发光效率、新型短衰减时间的三维 PDP 用真空紫外发光材料提供了重要的理论指导.

2) 白光 LED 发光材料

针对蓝光 LED 用荧光粉的瓶颈缺陷,开发了 YAG:Ce, Mn 黄色荧光粉,与蓝光芯片封装后可以获得暖白光发射,改进了商用粉色温较高的问题.针对紫外 LED 的问题,开发了一系列单一基质白光发射荧光粉,并研究了能量传递效率,机理等问题,为开发白光发光材料奠定了基础.在温和条件下制备了一系列氮(氧)化物发光材料,并分析稀土离子在其中的发光机理,有助于推动氮(氧)化物在白光 LED 中的实际应用.

3) 长余辉发光材料

目前商用的长余辉材料颜色单一,基质材料耐水性差,不能被广泛应用.本项目研制出多种新型长余辉材料,其不仅丰富了长余辉材料的颜色,也发现了稳定性更好、性能更优异的长余辉材料.在研究余辉机理方面的结论,对今后新型长余辉材料的制备具有一定的理论指导,对开发新型节能、低碳环保的能源

表 4 不同稀土离子掺杂的绿、黄和红色发光材料的发光特性

基质	激活剂离子	发光颜色	激发波长(nm)	发射波长(nm)	色坐标	参考文献
Ca ₈ Mg(GeO ₄) ₄ Cl ₂	Eu ²⁺	绿色	365	520	(0.216, 0.441)	[72]
Ca ₁₀ (SiO ₄) ₃ (SO ₄) ₃ F ₂	Eu ²⁺	绿色	350	525	(0.229, 0.502)	[73]
Ca ₇ (PO ₄) ₂ (SiO ₄) ₂	Eu ²⁺	绿色	365	522	(0.315, 0.429)	[74]
Sr ₄ La ₂ Ca ₄ (PO ₄) ₆ O ₂	Ce ³⁺	绿色	352	506	(0.282, 0.392)	[75]
Ca ₁₉ Mg ₂ (PO ₄) ₁₄	Eu ³⁺	红色	393	612	(0.658, 0.342)	[76]
NaSr ₂ Nb ₅ O ₁₅	Eu ³⁺	红色	393	613	(0.638, 0.355)	[77]
Na ₂ CaSiO ₄	Eu ³⁺	红色	393	703	(0.639, 0.359)	[78]
YBa ₃ (PO ₄) ₃	Eu ³⁺	红色	393	612	(0.654, 0.338)	[79]
NaYSiO ₄	Eu ³⁺	红色	393	612	(0.66, 0.34)	[80]
Sr ₂ SiN ₂ O _{4-1.5z}	Eu ²⁺	红色	460	620	(0.608, 0.390)	[81]
Ca-α-SiAlON	Eu ²⁺	黄色	366	396	(0.541, 0.456)	[82]
β-SiAlON	Sm ²⁺	深红色	386	690	(0.669, 0.331)	[83]
Sr _{1-x} Ca _x YSi ₄ N ₇	Eu ²⁺	黄绿色	354	564	(0.422, 0.515)	[84]

图 36 (网络版彩图) (a) $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}:0.06\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度随着温度变化趋势; (b) $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}:0.06\text{Eu}^{3+}$ 的激活能; (c) Eu^{3+} 的基态和激发态位型组态坐标模型^[76]

图 37 $\text{Sr}_{1.984}\text{Si}(\text{N},\text{O})_4:0.016\text{Eu}^{2+}$ ($0.7 < z < 1.2$) 样品的激发和发射光谱^[81]

图 38 (网络版彩图) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{YSi}_4\text{N}_7:0.01\text{Eu}^{2+}$ ($0 < x < 0.5$) 的激发和发射光谱^[82]

材料有着重大意义, 激发后能够续发光的这一特性, 使得长余辉材料不仅在许多弱照明领域, 特别是在军事领域得到广泛的应用, 而且近年来还应用于太阳能电池与活体生物成像。

5 展望

随着经济与科技的发展, PDP、长余辉和 LED 在

3D 显示、弱视照明和白光照明领域占据日趋重要的地位. 发光材料是决定其性能优越的关键因素, 针对现用商用材料存在的种种缺陷, 我们进行商用粉的改性研究和新材料的探索, 具有重要的社会和经济意义, 同时在材料研究的过程中通过对发光机理进

行解析和阐释, 也为后期研究提供科学数据和理论依据, 随着商用发光材料性能的进一步提高和高效新材料的出现, 我们相信稀土离子掺杂的光致发光绿色材料将会在节能与环保领域发挥越来越重要的作用.

参考文献

- 1 Wang Y H, Xu X H, Li Y Q, et al. Recent progress in multicolor long persistent phosphors. The International Conference on Luminescence & Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Ann Arbor, America. 2011
- 2 Wang Y H. Our Recent Research Progress of the Phosphors for LEDs. The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Cairns, Australia. 2011
- 3 Wang Y H, Endo T, He L, et al. Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} -doped $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3$ phosphors by a mild hydrothermal process. *J Cryst Growth*, 2004, 268: 568–574
- 4 Wegh R T, Donker H, Oskam K D, et al. Visible quantum cutting in $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ through downconversion. *Science*, 1999, 283: 663–666
- 5 Feldmann C, Jüstel T, Ronda C R, et al. Quantum efficiency of down-conversion phosphor $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$. *J Lumin*, 2001, 92: 245–254
- 6 Li J, Wang Y H, Liu B T. Influence of alkali metal ions doping content on photoluminescence of $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors under VUV excitation. *J Lumin*, 2010, 130: 981–985
- 7 Liu B T, Wang Y H, Wen Y, et al. Photoluminescence properties of S-doped $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ phosphors for plasma display panels. *Mater Lett*, 2012, 75: 137–139
- 8 Liu B T, Han B Y, Zhang F, et al. Photoluminescence properties of Si-N-doped $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ phosphors for three-dimensional plasma display panels. *Mater Res Bull*, 2012, 47: 156–159
- 9 Oshio S, Matsuoka T, Tanaka S, et al. Mechanism of luminance decrease in BAM:Eu phosphor by oxidation. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 3903
- 10 Kim K B, Koo K W, Cho T Y, et al. Effect of heat treatment on photoluminescence behavior of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ phosphors. *Mater Chem Phys*, 2003, 80: 682–689
- 11 Mishra K, Johnson K, Schmidt P. Theoretical investigation of intercalated water molecules and hydroxyl groups in BAM ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$) phosphor and associated degradation processes. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: H202–H208
- 12 Yamada H, Shi W, Xu C. Lattice deformation in thermally degraded barium magnesium aluminate phosphor. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: E349
- 13 Sohn K S, Kim S S, Park H D. Luminescence quenching in thermally-treated barium magnesium aluminate phosphor. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 1759
- 14 Liu B T, Zhang F, Zhu G, et al. Optical properties of Si-N doped $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} phosphors for plasma display panels. *J Alloy Compd*, 2011, 509: 7100–7104
- 15 Zhang J, Wang Y H, Zhang Z J, et al. Vacuum ultraviolet excited photoluminescence properties of novel $\text{Na}_3\text{Y}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8:\text{Eu}^{3+}$ phosphor. *Mater Res Bull*, 2009, 44: 953–955
- 16 Li X X, Wang Y H, Chen Z. Photoluminescence properties of $\text{GdBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$) under UV and VUV excitation. *J Alloy Compd.*, 2008, 453: 392–394
- 17 He L, Wang Y H. The photoluminescence properties of $\text{Ba}_{0.95-x}\text{M}_x\text{B}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, 0\leq x\leq 0.1$) in 100–400 nm regions. *J Alloy Compd*, 2008, 454: 250–254
- 18 Zhang F, Wang Y H, Wen Y, et al. Photoluminescence properties of RE^{3+} -activated $\text{Na}_3\text{GdP}_2\text{O}_8$ ($\text{RE}^{3+}=\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) under VUV excitation. *Opt Mater*, 2010, 33: 475–479
- 19 Zhang J, Wang Y H. Luminescence of $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ associated with defects. *J Mater Res*, 2010, 25: 2120–2124
- 20 Zhang Z, Wang Y H, Zhang J, et al. Luminescent properties of $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ doped with Eu^{3+} under UV-VUV excitation. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 926–931
- 21 Zhang F, Wang Y H, Liu B T, et al. Investigation of $\text{Na}_3\text{GdP}_2\text{O}_8:\text{Tb}^{3+}$ as a potential green-emitting phosphor for plasma display panels. *Mater Res Bull*, 2011, 46: 722–725

- 22 Zhang J, Wang Y H, Wen Y, et al. Luminescence properties of $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7\text{:RE}^{3+}$ (RE= Ce, Tb, Dy, Tm and Sm) under vacuum ultraviolet excitation. *J Alloys Compd*, 2011, 509: 4649–4652
- 23 Zhang Z, Wang Y H, Zhang J. A novel green-emitting VUV phosphor $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9\text{:Tb}^{3+}$. *Mater Lett*, 2008, 62: 846–848
- 24 Zhang H J, Wang Y H, Xie L C. Luminescent properties of Tb^{3+} activated GdTao_4 with M and M' type structure under UV-VUV excitation. *J Lumin*, 2010, 130: 2089–2092
- 25 Wang D, Wang Y H. Optical properties of (Y, Tb) PO_4 under VUV excitation. *Mater Chem Phys*, 2009, 115: 699–702
- 26 Zhang J, Wang Y H, Huang Y. Photoluminescence of Tb^{3+} and Mn^{2+} activated $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$ under vacuum ultraviolet excitation. *Opt Mater*, 2011, 33: 1325–1330
- 27 Han L L, Zhao L, Zhang J, et al. Structure and luminescence properties of the novel multifunctional $\text{K}_2\text{Y}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)\text{:Ln}^{3+}$ (Ln=Tb, Eu, Yb, Er, Tm and Ho) phosphors. *RSC Adv*, 2013, 3: 21824–21831
- 28 Han L L, Wang Y H, Zhao L, et al. Influence of Gd^{3+} on the visible quantum cutting in green-emitting silicate $\text{Na}_3\text{Gd}_{0.9-x}\text{Y}_x\text{Si}_3\text{O}_9\text{:0.1Tb}^{3+}$ phosphors. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 2139–2142
- 29 Wen Y, Wang Y H, Liu B T, et al. Luminescence properties of $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O:RE}^{3+}$ (RE = Eu, Tb, Dy, Sm and Tm) under vacuum ultraviolet excitation. *Opt Mater*, 2012, 34: 889–892
- 30 Zhang F, Wang Y H, Zhang J, et al. Photoluminescence Characteristics of $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7\text{:Tb}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) under VUV excitation. *Electrochem Solid-State Lett*, 2011, 14: J16–J18
- 31 Zhang F, Wang Y H, Liu J D. Vacuum ultraviolet spectroscopic properties of $\text{KSrPO}_4\text{:Tb}^{3+}$. *J Alloys Compd*, 2011, 509: 3852–3854
- 32 Wang Z F, Wang Y H, Li Y Z, et al. Low Dimensional effects on luminescent properties of $\text{CaWO}_4\text{:Tb}$ nanophosphor. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: J125
- 33 Zhang J, Wang Y H, Guo L N, et al. Vacuum ultraviolet and near-infrared excited luminescence properties of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{:RE}^{3+}$. Na^+ (RE=Tb, Yb, Er, Tm, and Ho). *J Electrochem Soc*, 2011, 158: 2178–2183
- 34 Zhang J, Wang Y H, Guo L N, et al. Vacuum ultraviolet-ultraviolet, X-Ray, and near-infrared excited luminescence properties of $\text{SrR}_2\text{O}_4\text{:RE}^{3+}$ (R = Y and Gd; RE = Tb, Eu, Yb, Tm, Er, and Ho). *J Am Ceram Soc*, 2012, 95: 243–249
- 35 Zhang F, Wang Y H, Tao Y. Investigation of the luminescence properties of Tb^{3+} -doped $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ phosphors in VUV-VIS range. *J Lumin*, 2013, 136: 51–56
- 36 Han L L, Wang Y H, Wang Y Z, et al. Observation of efficient energy transfer from host to rare-earth ions in $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2\text{:Tb}^{3+}$ phosphor for plasma display panel. *J Alloys Compd*, 2013, 551: 485–489
- 37 Zhang H J, Wang Y H, Tao Y, et al. Visible quantum cutting in Tb^{3+} -doped $\text{BaGdB}_9\text{O}_{16}$ via downconversion. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: J293–J296
- 38 Li Y Z, Wang Y H, Wang Z F, et al. UV-VUV-excited photoluminescence of Tm^{3+} substituted [beta]-rhenanite as a blue-emitting phosphor. *J Lumin*, 2010, 130: 1225–1229
- 39 Wang D, Wang Y H, He J W. Investigation of energy absorption and transfer process of Tb^{3+} or Eu^{3+} excited $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ in the VUV region. *Mater Res Bull*, 2012, 47:142–145
- 40 Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, et al. A new long phosphorescent phosphor with high brightness $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 2670–2673
- 41 Yamamoto H, Matsuzawa T, Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$. *J Lumin*, 1997, 72: 287–289
- 42 Xu X H, Wang Y H, Yu X, et al. Investigation of Ce-Mn energy transfer in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94: 24–27
- 43 Gong Y, Wang Y H, Li Y Q, et al. $\text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ Co-doped white-light long-lasting phosphor: $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ through energy transfer. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: J208–J211
- 44 Li Y Q, Wang Y H, Gong Y, et al. Enhanced long-persistence of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors by codoping with Ce^{3+} . *J Electrochem Soc*, 2009, 156: J77–J80
- 45 Li Y Z, Wang Y H, Wang Z F, et al. White-light $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$: Eu phosphor with bluish long afterglow via spontaneous reduction of Eu^{3+} . *J Electrochem Soc*, 2010, 157: J271–J274
- 46 Zeng W, Wang Y H, Han S C, et al. Design, synthesis and characterization of a novel yellow long-persistent phosphor: $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 3004–3011
- 47 Xu X H, Wang Y H, Gong Y, et al. Effect of oxygen vacancies on the red phosphorescence of $\text{Sr}_2\text{SnO}_4\text{:Sm}^{3+}$ phosphor. *Opt Express*, 2010, 18: 16989–16994
- 48 Zeng W, Wang Y H, Xu X H, et al. A novel green long-lasting phosphor $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$. *Funct Mater Lett*, 2011, 4: 289–293

- 49 Li Y Q, Wang Y H, Gong Y, et al. Design, synthesis and characterization of an orange-yellow long persistent phosphor: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$. *Opt Express*, 2010, 18: 24853–24858
- 50 Gong Y, Wang Y H, Li Y Q, et al. Fluorescence and phosphorescence properties of new long-lasting phosphor $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *Opt Express*, 2011, 19: 4310–4315
- 51 Zeng W, Wang Y H, Han S C, et al. Enhancement of $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ green long-lasting phosphors by co-doping with Re^{3+} ($\text{Re}^{3+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}$) ions. *J Lumin*, 2014, 152: 210–213
- 52 Han S C, Wang Y H, Zeng W, et al. Persistent luminescence property of rare earth doped $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}$ phosphor. *J Lumin*, 2014, 152: 66–69
- 53 Chen W B, Wang Y H, Xu X H, et al. A new long-lasting phosphor Ce^{3+} doped $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *ECS Solid State Lett*, 2012, 1: R17–R19
- 54 Li Y Q, Wang Y H, Gong Y, et al. Photoionization behavior of Eu^{2+} -doped BaMgSiO_4 long-persisting phosphor upon UV irradiation. *Acta Mater*, 2011, 59: 3174–3183
- 55 Krames M R, Shchekin O B, Mueller-Mach R, et al. Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting. *J Display Technol*, 2007, 3: 160–175
- 56 Yamada M, Narukawa Y, Tamaki H, et al. A methodological study of the best solution for generating white light using nitride-based light-emitting diodes. *IEICE Trans Electron*, 2005, E88C: 1860–1871
- 57 Shur M S, Zukauskas A. Solid-state lighting: Toward superior illumination. *Proc IEEE*, 2005, 93: 1691–1703
- 58 Fasol G, Nakamura S. *The Blue Laser Diode: GaN Based Blue Light Emitters and Lasers*. Berlin: Springer, 1997
- 59 Schlotter P, Schimide R, Schneider J. Luminescence conversion of blue light emitting diodes. *Appl Phys A*, 1997, 64: 417–418
- 60 Wang M S, Guo S P, Li Y, et al. A direct white-light-emitting metal-organic framework with tunable yellow-to-white photoluminescence by variation of excitation light. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 13572–13573
- 61 Liu W R, Huang C H, Yeh C W, et al. Single-phased white-light-emitting $\text{KCaGd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphors for LED applications. *RSC Adv*, 2013, 3: 9023–9028
- 62 Shi Y R, Wang Y H, Wen Y, et al. Tunable luminescence $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ phosphors with different charge compensators for warm white light emitting diodes. *Opt Express*, 2012, 20: 21656–21664
- 63 Ci Z P, Que M D, Shi Y R, et al. Enhanced photoluminescence and thermal properties of size mismatch in $\text{Sr}_{2.97-x-y}\text{Eu}_{0.03}\text{Mg}_x\text{Ba}_y\text{SiO}_5$ for high-power white light-emitting diodes. *Inorg Chem*, 2014, 53: 2195–2199
- 64 Wu Q S, Wang Y H, Yang Z G, et al. Synthesis and luminescence properties of pure nitride $\text{Ca}-\alpha$ -sialon with the composition $\text{Ca}_{1.4}\text{Al}_{2.8}\text{Si}_{9.2}\text{N}_{16}$ by gas-pressed sintering. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 829–834
- 65 Zhu G, Xin S Y, Wen Y, et al. Warm white light generation from a single phased phosphor $\text{Sr}_{10}[(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{BO}_4)_{0.5}](\text{BO}_2):\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ for light emitting diodes. *RSC Adv*, 2013, 3: 9311–9318
- 66 Zhu G, Ci Z P, Wang Q, et al. Full-color emission generation from single phased phosphor $\text{Sr}_{10}[(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{BO}_4)_{0.5}](\text{BO}_2):\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ for white light emitting diodes. *Opt Mater Express*, 2013, 3: 1810–1819
- 67 Wen Y, Wang Y H, Zhang F, et al. Near-ultraviolet excitable $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ white phosphors for light-emitting diodes. *Mater Chem Phys*, 2011, 129: 1171–1175
- 68 Zhu G, Wang Y H, Ci Z P, et al. $\text{Ca}_5\text{La}_5(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$: A color-tunable phosphor with efficient energy transfer for white-light-emitting diodes. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: J236–J242
- 69 Zhu G, Wang Y H, Ci Z P, et al. $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$: A potential single-phased phosphor for white-light-emitting diodes. *J Lumin*, 2012, 132: 531–536
- 70 Li Y Y, Shi Y R, Zhu G, et al. A single-component white-emitting $\text{CaSr}_2\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Mn}^{2+}$ phosphor via energy transfer. *Inorg Chem*, 2014, 53: 7668–7675
- 71 Yang Z G, Zhao Z Y, Shi Y R, et al. Luminescence properties and energy transfer of $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ -coactivated b-SiAlON phosphors. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96: 1815–1820
- 72 Que M D, Ci Z P, Wang Y H, et al. Synthesis and Photoluminescence of a new chlorogermanate phosphor $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{GeO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96: 223–227
- 73 Que M D, Ci Z P, Wang Y H, et al. Crystal structure and luminescence properties of a cyan emitting $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15: 6389–6394
- 74 Shi Y R, Zhu G, Mikami M, et al. Photoluminescence of green-emitting $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light emitting diodes. *Opt Mater Express*, 2014, 4: 280–287
- 75 Zhu G, Shi Y R, Mikazrmi M, et al. Design, synthesis and characterization of a new apatite phosphor $\text{Sr}_4\text{La}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$ with long

- wavelength Ce^{3+} emission. *Opt Mater Express*, 2013, 3: 229–236
- 76 Zhu G, Ci Z P, Shi Y R, et al. Synthesis, crystal structure and luminescence characteristics of a novel red phosphor $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Eu}^{3+}$ for light emitting diodes and field emission displays. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 5960–5969
- 77 Zhu G, Ci Z P, Ma C Y, et al. A novel red emitting phosphor of Eu^{3+} doped TTB-type niobate $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ for white LEDs. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 1995–1998
- 78 Shi Y R, Yang Z G, Wang W J, et al. Novel red phosphors $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ for light-emitting diodes. *Mater Res Bull*, 2011, 46: 1148–1150
- 79 Xin S Y, Wang Y H, Wang Z F, et al. An Intense red-emitting phosphor $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ for near-ultraviolet light emitting diodes application. *Electrochem Solid-State Lett*, 2011, 14: H438–H441
- 80 Wen Y, Wang Y H, Zhang F, et al. Intense red-emitting $\text{NaYSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Mo^{6+} phosphors for white light-emitting diodes. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: J250–J254
- 81 Zhao Z Y, Yang Z G, Shi Y R, et al. Red-emitting oxonitridosilicate phosphor $\text{Sr}_2\text{SiN}_2\text{O}_{4+1.5z}:\text{Eu}^{2+}$ for white light-emitting diodes: Structure and luminescence properties. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 1407–1412
- 82 Yang Z G, Wang Y H, Zhao Z Y. Synthesis, structure and photoluminescence properties of fine yellow-orange $\text{Ca}-\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors. *J Alloys Compd*, 2012, 541: 70–74
- 83 Yang Z G, Zhao Z Y, Que M D, et al. Photoluminescence and thermal stability of $\text{b-SiAlON}:\text{Re}$ ($\text{Re} = \text{Sm}, \text{Dy}$) phosphors. *Opt Mater*, 2013, 35: 1348–1351
- 84 Wang X C, Seto T, Zhao Z Y, et al. Preparation of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{YSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ solid solutions and their luminescence properties. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 4476–4481

Synthesis and luminescence properties of inorganic solid luminescence materials

WANG YuHua, HAN LiLi, ZENG Wei, ZHU Ge, WAN Qian & CHEN WenBo

Department of Materials Science, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Inorganic solid light-emitting materials are the important branches of functional materials and widely used in many fields, such as the industrial and agricultural production, military and everyday lives. In this paper, combined with our research in recent years in vacuum ultraviolet light-emitting materials for 3D plasma flat panel display, long persistence luminescent materials and the white LED light-emitting materials, we review the research progress through the luminescent material design, preparation, structure characterization and luminescence mechanism, and on this basis, the development prospect are also discussed.

luminescence materials, PDP, LED, long persistence

doi: 10.1360/N092014-00271