JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 44, No. 2

February, 2016

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2016.02.23

Gd³⁺/Si⁴⁺掺杂对 LiZnPO₄:Eu³⁺荧光粉发光性能的影响

熊晓波^{1,2}, 袁曦明², 宋江齐²

(1. 湖北警官学院法庭科学湖北省重点实验室, 武汉 430034; 2. 中国地质大学材料与化学学院, 武汉 430074)

摘 要:采用高温固相法制备了 LiZnPO₄:Eu³⁺ 红色荧光粉,分别研究了 Eu³⁺掺量、Eu³⁺和 Gd³⁺共掺杂以及 SiO₂ 掺杂对材料 发光性能的影响。结果表明:在 395 nm 近紫外光激发下,发射光谱峰值位于 593 nm,属于 Eu³⁺的 $^{5}D_{0}$ → $^{7}F_{1}$ 辐射跃迁;激发 光谱由 200~280 nm 的宽带和 310~500 nm 的一系列尖峰组成,分别对应于 O²⁻→Eu³⁺电荷迁移带和 Eu³⁺的 *f*→*f* 能级跃迁吸收, 主激发峰位于 395 nm 左右,与近紫外发光二极管(NUV-LED)的发射光谱(360~410 nm)匹配。Eu³⁺最佳掺杂摩尔分数为 12%, 超过 12%后发生浓度猝灭现象,浓度猝灭机理为电多极–电多极相互作用。掺杂 Gd³⁺、SiO₂ 使 Eu³⁺在 593 nm 处的发射分别 增强了 107%、105%。LiZnPO₄:Eu³⁺是适合 NUV-LED 管芯激发的白光发光二极管用高亮度橙红色荧光粉。

关键词:红色荧光粉;激发光谱;发射光谱;跃迁;浓度猝灭
中图分类号:O482.31
文献标志码:A
文章编号:0454-5648(2016)02-0340-06
网络出版地间:2016-01-25
12:49:01
网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20160125.1249.022.html

Effect of Gd³⁺/Si⁴⁺ Doping on Luminescence Properties of LiZnPO₄:Eu³⁺ Phosphor

XIONG Xiaobo^{1,2}, *YUAN Ximin*², *SONG Jiangqi*²

(1. Hubei Key Laboratory of Forensic Science, Hubei University of Police, Wuhan 430034, China;

2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: A red-emitting phosphor LiZnPO₄:Eu³⁺ for white light-emitting diodes (LEDs) was prepared *via* a high-temperature solid-state reaction. The effects of Eu³⁺-doped content, co-doped Gd³⁺, and SiO₂ on the emission of LiZnPO₄:Eu³⁺ were investigated, respectively. The emission of the phosphor at 593 nm is dominant, which corresponds to the ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ transition of Eu³⁺ excited at 395 nm. The excitation spectrum consists of a broad band extending from 200 nm to 280 nm and a series of sharp peaks extending 310–500 nm, centered at 395 nm, corresponding to the charge transfer band of O²⁻→Eu³⁺ and $f \rightarrow f$ transition of Eu³⁺, respectively, which matches the emission of near ultraviolet LEDs well. The emission intensity enhances when the Eu³⁺ content is beyond 12%, as a result of multipole-multipole interaction. By introduction of Gd³⁺ or SiO₂ into the host of phosphor, the emission intensity of Eu³⁺ at 593 nm is greatly enhanced 107%, 105% respectively. LiZnPO₄:Eu³⁺ is a potential red-emitting phosphor for white LEDs.

Keywords: red-emitting phosphor; excitation spectrum; emission spectrum; transition; concentration quenching

白光 LED 作为一种新型全固态照明光源,因其 具有高效、寿命长、节能环保等特点受到人们的广泛 关注^[1]。虽然以蓝光 GaN 芯片激发 YAG:Ce³⁺黄色荧 光粉实现的光转换型白光 LED 已经产业化,但是这 种白光 LED 缺少红光成分,导致色彩还原性较差, 显色指数低,色温较高^[2-3]。添加红色荧光粉将可以 有效解决这一问题。随着近紫外-蓝光 InGaN 芯片技 术的发展和成熟,尤其是近紫外芯片(360~410 nm) 激发的三基色荧光粉复合型白光 LED 显色指数较 高受到人们的关注^[4-6],而目前可供选择的红色荧光

收稿日期: 2015-09-01。 修订日期: 2015-10-28。

基金项目: 湖北省自然科学基金(2013CFB036); 湖北省教育厅科学研究 计划(B2014016)资助项目。

第一作者: 熊晓波(1977—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 袁曦明(1951—),男,教授。

Received date: 2015–09–01. Revised date: 2015–10–28. First author: XIONG Xiaobo (1977–), male, Ph. D, Lecturer. E-mail: xiaobo997@163.com

Correspondent author: YUAN Ximing (1951–), male, Professor. E-mail: xmyuan@foxmail.com

粉相对较少,因此开发适于长波紫外(蓝光)激发的, 发光效率高的红色荧光粉成为研究热点^[7-13]。

近年来,随着对 ABPO₄(A 为+1 价金属阳离 子, B 为+2 价阳离子)磷酸盐研究的深入,因其发 光性能优良、理化性质稳定、合成温度低,越来 越引起人们的兴趣^[14-18]。基于此,本研究采用高 温固相法制备了可被近紫外芯片高效激发的 LiZnPO₄:Eu³⁺(LZP:Eu³⁺)红色荧光粉,对其发光性质 进行了分析和研究。

1 实验

1.1 样品制备

采 用 高 温 固 相 法 制 备 LiZnPO₄:Eu³⁺ (LZP:Eu³⁺), 按结构式 LiZn_{1-x}PO₄:Eu³⁺ (x=0.01、 0.03、0.05、0.07、0.09、0.11、0.12、0.13、0.14) 化学计量比精确称量 ZnO(99.5%)、(NH₄)₂HPO₄ (98.5%)、Li₂CO₃ (97%)、Eu₂O₃ (99.99%)和原料总 质量 5%的 H₃BO₃ (99.5%), 放入玛瑙研钵中研磨 30 min, 混合均匀后装入刚玉坩埚中, 放入高温炉 中,升温到 600℃,保温反应 1 h。待炉温降至 200℃ 以下,取出预烧样品,冷却后放入玛瑙研钵中再次 研磨 30 min, 混合均匀后装入刚玉坩埚, 放入高温 炉中,加热升温至900℃,保温反应3h。待炉温降 至 200 ℃以下时取出样品,冷却至室温,研磨至细 粉状即得目标荧光粉。采用同样方法和条件制备荧 光 粉 LiZnP_{1-x}Si_xO₄:Eu³⁺_{0.05}(0 $\leq x \leq 0.06$) 、 LZP: $Eu_{0.05}^{3+}, Gd_{x}^{3+} = (0 \le x \le 0.11) \cdot Si^{4+} \pm SiO_2 = (95.775\%)$ 提供, Gd³⁺由 Gd₂O₃(99.95%)提供。

1.2 样品的表征

样品的物相分析采用 RIGAKU.D/max-IIIB 型 X 射线粉末衍射仪,辐射源为 Cu K_α射线,波长为 0.154 178 nm,扫描范围 10°~70°,工作电压为 40 kV。 荧光光谱采用日本日立公司的 F-4500 型荧光分光 光度计检测,激发源为 150 W 的氙灯,光电倍增管 (PET)检测器工作电压设为 700 V,激发和发射狭缝 为 2.5 nm,扫描速率为 1 200 nm/min。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同温度下制备的 LZP:Eu³⁺荧光粉的 X 射线衍射(XRD)谱。通过与标准卡片 JCPDS 79-0804 对比可见: 当烧结温度为 850 ℃时,基本形成了单 相 *α*-LiZnPO₄;随着温度升至 900 ℃,样品的结晶 程度更高,发光亮度更强;进一步升高温度至 950 ℃,样品烧结成较硬的块状物,当温度达到 1000 ℃时,样品完全熔融成玻璃态物质。因此最终 确定 900 ℃为最佳烧结温度,比文献[19]报道的烧 结温度降低了 100 ℃,说明 H₃BO₃ 作为助熔剂, 有效降低了烧结温度,并得到了纯相的样品。LZP 晶体属单斜晶系,*Cc* 空间群(No.9),晶格参数为 a=1.725 nm,b=0.9767 nm,c=1.7106 nm, $\beta=110.9^{\circ}$, 晶体结构中的 PO₄ 四面体通过扭曲的 ZnO₄ 四面体 和 LiO₄ 四面体连接起来。通过研究 Eu³⁺掺杂浓度对 晶体物相结构的影响,发现随着 Eu³⁺掺杂浓度的增 大,样品的衍射峰强度降低,衍射峰宽化,但在一 定的掺杂浓度范围内仍以单一物相存在,这是由于 Eu³⁺ (0.095 nm)的半径比 Zn²⁺ 半径(0.060 nm, CN=4) 大,导致晶格参数变大。



图 1 不同烧结温度下制备的 LZP:Eu³⁺样品的 XRD 谱 Fig. 1 XRD patterns of LiZnPO₄:Eu³⁺(LZP:Eu³⁺)samples sintered at different temperatures

图 2 为 Gd³⁺/Si⁴⁺离子掺杂样品的 XRD 谱。由 图 2 可见,所有衍射峰都与 JCPDS 卡片 79–0804 对 应的特征衍射峰相一致,未发现第 2 种物相的存在, 同时也没有发现与原料相对应的特征峰,Gd³⁺进入 晶格占据 Zn²⁺格位,Si⁴⁺则占据了 P⁵⁺的格位,均导 致衍射峰宽化,少量的 Gd³⁺/Si⁴⁺离子掺杂并未改变 样品的物相。

通 过 MDI Jade 6.0 程 序 对 样 品 LiZnP_{0.95}Si_{0.05}O₄:Eu³⁺_{0.05}进行全谱拟合,计算得到晶 胞参数 a=1.78986 nm, b=0.96517 nm, c=1.75045 nm, β =111.34°, V= 2.8249 nm³。样品晶胞参数随着 Si⁴⁺ 的含量变化而改变。随着 Si⁴⁺的浓度增加,样品的 晶胞体积逐渐增大,主要原因是 Si⁴⁺的半径比 P⁵⁺ 的半径大,同时也说明在 LiZnP_{1-x}Si_xO₄:Eu³⁺_{0.05} 系列 荧光粉中 Si⁴⁺占据了 P⁵⁺的位置,计算结果很好地 吻合了图 2 的 XRD 特征衍射峰,即没有形成新的物相。





2.2 Eu³⁺浓度对 LZP:Eu³⁺发光性能的影响

图 3 为 LZP:Eu³⁺样品的激发和发射光谱。以 593 nm 为监控波长,激发光谱由两部分组成, 200~280 nm 较宽的激发谱带对应 O²⁻→Eu³⁺电荷迁 移带,峰值较高说明 O²⁻→Eu³⁺电荷迁移效率较高。 位于 310~500 nm 波长范围一系列尖峰属于 Eu³⁺的 $f \rightarrow f$ 能级跃迁吸收,其中 395 nm 处激发峰最强, 甚至高于 O²⁻→Eu³⁺ 电荷迁移带激发强度,对应于 Eu³⁺的 ⁷F₀→⁵L₆ 能级跃迁,其它相对较弱的激发峰 位于 319、363、382、416、466 nm,分别对应 Eu³⁺ 的 ⁷F₀→⁵H₃、⁷F₀→⁵L_{8.9}、⁷F₀→⁵G₃⁵L₇、⁷F₀→⁵D₃和 ⁷F₀→⁵D₂能级跃迁吸收。

采用 395 nm 为激发波长,得到 LZP:Eu³⁺_{0.07}发 射光谱,发射峰分别位于 578、593、612、651 和 696 nm,分别对应 Eu³⁺的 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (*J*=0,1,2,3, 4)辐射跃迁,以 593 nm 处的橙红光发射最强,其次 是为 612 nm 处的红光发射,其它发射峰强度较小。 Eu³⁺在 LiZnPO₄ 晶格中的 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ 发射最强,说明 Eu³⁺处于反演对称中心格位,是允许的磁偶极跃迁, 以发射橙红光为主。在 363 nm 至 405 nm 范围内, LZP:Eu³⁺具有较高的激发强度,与近紫外 InGaN 管 芯发射匹配较好,是一种潜在白光 LED 用高亮度红 色荧光粉,同时在短波紫外区有较大的激发强度, 也可作为三基色荧光粉的红光成分用于荧光灯。

稀土离子的掺杂量,即发光中心的多少决定了 荧光粉的发射强度,因此 Eu³⁺掺杂量是影响荧光粉 发射强度的主要因素。在 1%~14%内改变 Eu³⁺摩尔 分数,观测 Eu³⁺的 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2} = {}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ 跃迁产生 的红(R)、橙(O)发射强度的变化情况,结果如图 4 所示。由图 4 可见,随着 Eu³⁺掺杂量的增大,两种跃迁产生的发射强度均先增大后减小,Eu³⁺掺杂 量为 12%时强度最大,继续增加 Eu³⁺掺杂量,发 射光谱强度开始降低,即出现浓度猝灭现象,这 是由于随着激活剂 Eu³⁺掺杂量增加,Eu³⁺离子之间 的间距变小,由于电多极-电多极作用增加了 Eu³⁺ 离子之间无辐射能量传递的可能性,造成发射强 度降低。



图 3 LZP:Eu³⁺0.07 样品激发(PLE)-发射(PL)光谱 Fig. 3 Excitation (PLE)-emission (PL) spectra of LZP:Eu³⁺0.07







根据无辐射能量传递的临界距离公式(1)可以 计算能量传递的临界距离 *R*_c:

$$R_{\rm c} \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c Z}\right)^{1/3} \tag{1}$$

其中: V为晶胞体积; x_c 为指激活离子的临界浓度; Z 为指单位晶胞中的阳离子数目。在 LZP:Eu³⁺体系 中, V=2.682 41 nm³, $x_c = 0.12$, Z=8, 计算得 Eu³⁺ 离子之间能量传递的临界距离 $R_c\approx 1.21$ nm。

2.3 Gd³⁺掺杂对 LZP:Eu³⁺发光性能的影响

Gd³⁺光学跃迁发生在 4f 壳层内。其第 1 激发态 和基态能级之间的能量差大于 30 000 cm⁻¹,在 3 价 稀土离子中最大,能有效地吸收和传递能量,因此 可作为优良的敏化剂或激活剂^[20]。Gd³⁺作为敏化剂 到激活剂的能量传递已有研究报道^[21]。近几年来由 于"量子剪裁"效应的发现,Gd³⁺与 Eu³⁺之间的能量 传递越来越引起人们的注意。为此,考虑在 LZP:Eu³⁺ 发光体系中共掺杂 Gd³⁺敏化 Eu³⁺发光,选择一个较 低的 Eu³⁺掺杂量,固定为 5%,以考察 Gd³⁺掺杂对 Eu³⁺发光的影响。

图 5 为共掺杂不同浓度 Gd³⁺的荧光粉在 593 nm 处的发光强度变化。结果表明:Gd³⁺的掺入对荧光 粉的激发-发射光谱峰形和峰位的影响不大,但有效 地提高了荧光粉的发射强度;当Gd³⁺掺杂量为 7% 时,Eu³⁺在 593 nm 处发射强度最大,为单掺 Eu³⁺ 样品的 207%左右;继续增加 Gd³⁺掺杂量,由于浓 度猝灭效应,荧光粉发射强度开始下降。这说明 LiZnPO4 基质中 Gd³⁺和 Eu³⁺之间存在能量传递, Gd³⁺对 Eu³⁺的发光有很强的敏化作用,这对减少 Eu³⁺用量,降低荧光粉制备成本也具有重要的意义。



图 5 LZP:Eu³⁺_{0.05},Gd³⁺_x(0 ≤ x ≤ 0.11)在 593 nm 处的发光强度 Fig. 5 Luminescent intensity of LZP:Eu³⁺_{0.05}, Gd³⁺_x(0 ≤ $x \le 0.11$) at 593 nm

2.4 Si⁴⁺取代 P⁵⁺对 LZP:Eu³⁺发光性能的影响

SiO₂在紫外和近紫外区域具有很强的吸收激发 能量的能力。为了提高了 LZP: Eu³⁺的发光强度,使 用 Si 元素取代基质中的 P 元素。选择一个较低的 Eu³⁺掺杂量,固定为 5%,以考察 Si⁴⁺掺杂对 Eu³⁺ 发光的影响。

以 593 nm 为监控波长, 荧光粉 LiZnP_{1-x}Si_xO₄:Eu³⁺_{0.05} (x = 0, 0.02, 0.03,0.04, 0.05)在 260 和 395 nm 处的激发强度如图 6 所示。从图 6 可 以看出:随着 Si⁴⁺浓度的增加,电荷迁移带 (CTB)200~280 nm(峰值为 260 nm)的强度也随着增 加;当 Si⁴⁺掺杂量为 3%时,电荷迁移带强度达到最 大值;当 Si⁴⁺掺杂量超过 3%时,电荷迁移带的强度 反而降低,通过掺入 Si⁴⁺使电荷迁移带峰值强度增 强了约 37%。同时,从 360 nm 到 500 nm 范围内 Eu³⁺ 的 *f-f* 跃迁的锐利峰也明显增强,尤其引人注意的是 当 Si⁴⁺掺杂量为 3%时,位于 395 nm 锐利峰激发强 度增强了约 100%。当 Si⁴⁺掺杂量大于 3%时,Eu³⁺ 的 *f-f* 跃迁激发强度逐渐降低,这是由于引入过量的 Si⁴⁺形成了新的缺陷导致浓度猝灭,在样品中过量的 Si⁴⁺充当了猝灭剂。



图 6 LiZnP_{1-x}Si_xO₄:Eu³⁺_{0.05}激发强度 Fig. 6 Excitation intensity of LiZnP_{1-x}Si_xO₄:Eu³⁺_{0.05}

Si⁴⁺掺杂的 LiZnP_{1-x}Si_xO₄:Eu³⁺_{0.05} 的系列荧光粉 在 395 nm 近紫外光激发下的发射光谱(570~640 nm) 如图 7 所示。随着 Si⁴⁺掺杂量的增加,样品的相对 发光强度也增强。当 Si⁴⁺的掺杂量达到 3%时,样品 发光强度达到最大值,继续增加 Si⁴⁺的掺杂量,样 品发光强度开始下降。这可能是由于过量 Si⁴⁺的掺杂 破坏了 Eu³⁺发光中心的平衡性形成了新的缺陷而导 致荧光猝灭。LiZnP_{1-x}Si_xO₄:Eu³⁺_{0.05}系列样品在 395 nm 激发下以 Eu³⁺的 $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{1}$ 跃迁为主峰的特征发射, 且各样品的发射峰的形状和峰位几乎没有变化,只 是强度有差别。Si⁴⁺掺杂的样品在 593、612 nm 处的 发射强度比未掺杂 Si⁴⁺的样品分别提高了约 105% 和 108%。同时,随着 Si⁴⁺的掺杂量增加,样品的硬 度越来越大,研磨得到的荧光粉颗粒过大,结合样品 发光情况,将 Si⁴⁺的最佳掺杂量确定为 3%。

由此可见,Si⁴⁺的掺入可以有效增强样品在近紫 外区的和蓝光区的吸收,并将能量传递给发光中心 Eu³⁺,极大地增强了样品在橙光和红光区的发射强 度,同时,Si⁴⁺的掺入在一定程度上改变了 Eu³⁺周 围的次晶格环境,使其稍偏离了晶格反演对称中心, 导致被限制的 Eu³⁺的*f*-*f* 跃迁得到一定程度的释放, 因此 612 nm 处发射增强的幅度要稍高于 593 nm 处 的发射。



图 7 LiZnP_{1-x}Si_xO₄:Eu³⁺_{0.05} 发射(PL)光谱 Fig. 7 Emission (PL) spectra of LiZnP_{1-x}Si_xO₄:Eu³⁺_{0.05}

3 结论

1) 确定了 LiZnPO₄:Eu³⁺制备的最佳条件,即煅烧温度为 900 ℃,保温 3h。样品经 X 射线衍射分析 表明制备的材料为纯相 LiZnPO₄ 晶体。

2) 在 395 nm 近紫外光激发下,材料的发射峰 位于 578、593、612、651 和 696 nm,分别对应 Eu³⁺ 的 ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}(J=0, 1, 2, 3, 4)$ 辐射跃迁,以 593 nm 处的橙红光发射最强,其次是为 612 nm 处的红光发 射,其它发射峰强度较小,表明 Eu³⁺在晶体中占据 了反演对称中心的格位。监控 593 nm 发射峰,主激 发峰位于 395 nm,与 InGaN 管芯匹配,在短波紫外 区也有较强的 $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ 电荷迁移带,是一种潜在白 光 LED 用高亮度红色荧光粉,也可作为三基色荧光 粉的红光成分用于荧光灯。

3) Eu^{3+} 掺杂量对 LiZnPO₄: Eu^{3+} 发光性能有影 响,随着 Eu^{3+} 掺杂量的增大,样品的发光强度先增 大后减小,最佳掺杂浓度为 12%,继续增加 Eu^{3+} 浓 度则出现浓度猝灭效应。计算得到 Eu^{3+} 离子浓度猝 灭的临界距离为 $R_c\approx1.21$ nm。

4) Gd³⁺的掺入未影响荧光粉的激发-发射光谱 峰形和峰位,有效地提高了荧光粉的发射强度。当 Gd³⁺掺杂量为7%时,Eu³⁺在593 nm 处发射强度最 大,比单掺 Eu³⁺样品的提高了约107%,Gd³⁺对Eu³⁺ 的发光有很强的敏化作用,这对减少Eu³⁺用量,降 低制备荧光粉成本也具有重要的意义。 5) Si⁴⁺的掺入可以有效增强样品在近紫外区的 和蓝光区的吸收,并将能量传递给发光中心 Eu³⁺, 极大地增强了样品在 593 nm 和 612 nm 处的发射强 度,分别比单掺 Eu³⁺样品的提高了约 105%和 108%, 因此可以减少 Eu³⁺用量,降低原料成本。

参考文献:

- 齐智坚,黄维刚.白光LED用Ca₃Si₃O₉:Dy³⁺荧光粉的制备及其发 光[J].物理学报,2013,62(19):197801(1-5).
 QI Zhijian, HUANG Weigang. Acta Phys Sin (in Chinese), 2013, 62(19):197801(1-5).
- [2] CHEN X, ZHAO J F, YU L P, et al. A white light emitting phosphor Sr_{1.5}Ca_{0.5}SiO₄:Eu³⁺, Tb³⁺, Eu²⁺ for LED-based near-UV chip: Preparation, characterization and luminescent mechanism [J]. J Lumin, 2011, 131(12): 2697–2702.
- [3] LIN C C, LIU R S. Advance in phosphors for light-emitting diodes [J]. J Phys Chem Lett, 2011, 2(11): 1268–1277.
- [4] PARK W J, JUNG M K, KANG S M, et al. Synthesis and photoluminescence characterization of Ca₃Si₂O₇:Eu²⁺ as a potential green-emitting white LED phosphor [J]. J Phys Chem Solids, 2008, 69(5/6): 1505–1508.
- [5] SHI W M, ChEN J F, GAO S K. Preparation and characterization of red-luminescence phosphors Ca_{0.5}Sr_{0.5}MoO₄:Eu³⁺ for white-lightemitting diodes [J]. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(2): 219–222.
- [6] 李盼来,刘海燕,王志军,等. Ce³⁺、Tb³⁺在SrZnP₂O₇材料中的发光 及能量传递[J]. 发光学报, 2010, 31(5): 719–723.
 LI Panlai, LIU Haiyan, WANG Zhijun, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2010, 31(5): 719–723.
- [7] WANG Z L, LIANG H B, ZHOU L Y, et al. Luminescence of (Li_{0.333}Na_{0.334}K_{0.333})Eu(MoO₄)₂ and its application in near UV InGaN-based light-emitting diode [J]. Chem Phys Lett, 2005, 412(4/6): 313–316.
- [8] CHEN C C, XIE E Q. Synthesis and luminescence properties of red-emitting M₂Si₅N₈:Eu²⁺(M=Ca, Sr, Ba) phosphors by a simple nitrate reduction [J]. Sci China Ser G-Phy Mech Astron, 2014, 57(3): 433–436.
- [9] XIE A, YUAN X M, WANG F X. A potential red-emitting phosphors scheelite-like triple molybdates LiKGd₂(MoO₄)₄:Eu³⁺for white light emitting diode applications [J]. Sci China Technol Sci, 2011, 54(1): 70–75.
- [10] XIE A, YUAN X M, WANG F X, et al. Enhanced red emission in ZnMoO₄:Eu³⁺ by charge compensation [J]. J Phys D: Appl Phys, 2010, 43(5): 1–5.
- [11] SIVAKUMAR V, VARADARAJU U V. Intense red-emitting phosphors for white light emitting diodes [J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(10): H168–H172.
- [13] ZHANG Z W, LIU L, SONG S T, et al. A novel red-emitting phosphor Ca₉Bi((PO₄)₇:Eu³⁺ for near ultraviolet white light-emitting diodes [J]. Curr Appl Phys, 2015, 15(3): 248–252.
- [14] LIN C C, XIAO Z R, GUO G Y, et al. Versatile phosphate phosphors ABPO₄ in white light-emitting diodes: collocated characteristic

analysis and theoretical calculations [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(9): 3020–3028.

- [15] QIN C, HUANG Y, SHI L, et al. Thermal stability of luminescence of NaCaPO₄:Eu²⁺ phosphor for white-light-emitting diodes [J]. J Phys D: Appl Phys, 2009, 42(18): 185105(1–5).
- [16] WU Z C, LIU J, GONG M L, et al. Optimization and temperature-dependent luminescence of LiBaPO₄: Eu²⁺ phosphor for Near-UV light-emitting diodes [J]. J Electrochem Soc, 2009, 156(3): H153–H156.
- [17] TANG W J, CHEN D H. Photoluminescent properties of ABaPO₄: Eu(A=Na, K) phosphors prepared by the combustion-assisted synthesis method[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(3): 1059–1061.
- [18] XI X G, DONG P Y, HAN L L, et al. Color-tunable emission and energy transfer in NaCaPO₄:Tb³⁺/Mn²⁺ phosphors [J]. J Lumin, 2015, 159: 280–283.
- [19] OUYANG C M, MA S, RAO Y, et al. LiZnPO₄:Tb³⁺, Ce³⁺ green phosphors with high efficiency [J]. J Rare Earth, 2012, 30(7): 637–640.
- [20] 阳福, 刘应亮,容建华,等. 多孔二氧化硅中Gd³⁺→Eu³⁺的能量传 递[J]. 无机化学学报,2005,21(5):643-646.
 YANG F, LIU Y L, RONG J H, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2005, 21(5): 643-646.
- [21] LIU D Y, HE D W, KANG K, et al. Luminescence Properties of (Y, Gd)Al₃(BO₃)₄:Eu³⁺ under VUV excitation [J]. J Rare Earth, 2004, 22(1): 133–136.