

文章编号:1674-2869(2018)06-0637-04

# Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>红色荧光粉的制备及发光性质

孔仕进,张占辉\*,彭伟康,齐同刚,黄志良\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘要:**为提高磷酸钠钙红色荧光粉的发光强度,采用高温固相法制备了 Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>系列荧光粉,通过X-射线衍射仪(XRD)和荧光分光光度计分析该系列样品的物相结构、发光性能以及最佳掺杂浓度。XRD结果表明,Sr<sup>2+</sup>取代Ca<sup>2+</sup>占据中心格位,晶相有逐渐由NaCaPO<sub>4</sub>向NaSrPO<sub>4</sub>转变的趋势,结晶性能良好。荧光光谱分析表明,随着Sr<sup>2+</sup>掺杂浓度的提高,在近紫外光区的395 nm和蓝色光区的465 nm处的激发峰强度均显著增强。由于掺杂离子之间电负性和离子半径的差异,导致电子云效应的形成和晶体场强度的降低,增大了<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁发射的能量,使得在618 nm处的发射峰强度明显提高,而且其峰位逐渐向短波长方向移动。当Sr<sup>2+</sup>完全取代Ca<sup>2+</sup>后,荧光粉发射强度提高了21%,表明Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>是一种有望应用于白光发光二极管的红色荧光粉。

**关键词:**高温固相法;Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>;红色荧光粉;掺杂;LED

**中图分类号:** O646      **文献标识码:** A      **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.06.010

## Preparation of Red-Emitting Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup> Phosphors and Their Luminescent Properties

KONG Shijin, ZHANG Zhanhui\*, PENG Weikang, QI Tonggang, HUANG Zhiliang\*

School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** A series of Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup> phosphors were prepared by high temperature solid state reaction. The phase structures and luminescent properties of the materials were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and fluorescence spectroscopy respectively, which then helpfully determined the optimum doping concentrations of the samples. XRD results show that Sr<sup>2+</sup> replaces Ca<sup>2+</sup> and occupies the central lattice, and the crystalline phase of NaCaPO<sub>4</sub> almost changes into that of NaSrPO<sub>4</sub> with the fine crystallinity. The fluorescence spectroscopy shows that the excitation intensities of the peak at 393 nm in near ultraviolet region and the one at 465 nm in blue light region enhances with increasing doping concentration of Sr<sup>2+</sup>. The differences of electronegativity and ionic radius between the dopes ions result in the formation of electron cloud effect and the reduction of crystal field intensity, which enhances the transition of <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>. Herein, the relative intensity of emission peak at 618 nm increases with increasing concentration of Sr<sup>2+</sup> and the peak position gradually moves towards shorter wavelength. In addition, the emission intensity increases by 21% when Sr<sup>2+</sup> completely replaces Ca<sup>2+</sup>, indicating that Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup> is expected to be a new red phosphor used in white light-emitting diode.

**Keywords:** high temperature solid-state method; Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>; red phosphors; doping; light-emitting diode

收稿日期:2018-05-25

基金项目:国家自然科学基金(51374155);湖北省自然科学基金(2014CFB796);湖北省科技支撑计划项目(2015BAA105,2014BCB034)

作者简介:孔仕进,硕士研究生。E-mail:1334682493@qq.com

\*通讯作者:张占辉,博士,教授。E-mail:zzhlzu@126.com;黄志良,博士,教授。E-mail:hzl6455@126.com

引文格式:孔仕进,张占辉,彭伟康,等. Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>红色荧光粉的制备及发光性质[J]. 武汉工程大学学报, 2018,40(6):637-640.

白光发光二极管(light-emitting diode, LED)具有寿命长、发光效率高、节能、环保等特点,广泛应用于移动通信、城市景观照明、汽车灯、交通信号灯、液晶显示器背光源、室内外普通照明等多种照明领域<sup>[1-5]</sup>。目前商业化的白光LED是由蓝光管芯加上黄光YAG:Ce<sup>3+</sup>(铈掺杂铝钇石榴石)荧光粉复合构成,由于该方式复合的白光缺少红光成分,所以获得的白光显色性低,色彩还原性差。为克服上述不足,人们开始把更多的注意力转移到紫外或近紫外InGaN管芯激发三基色荧光粉来实现白光的方案<sup>[6-9]</sup>。但低效率的红色荧光粉成为制约这类白光LED发展的一个瓶颈。因此,开发适用于紫外或近紫外激发的高效红光荧光粉成为研究热点。

近年来,我国开展的“国家半导体照明工程”计划,使得白光LED发展较快,但是由于可以实现商用化红色荧光粉较少,所以研究探讨新型红色荧光粉成了一个迫切的课题<sup>[10]</sup>。与蓝光管芯加上黄光YAG:Ce<sup>3+</sup>荧光粉组合相比,由一种近紫外芯片和三色荧光粉组合获得的白光LED有显色指数和色度较好的优点。现阶段适合应用于近紫外InGaN管芯激发三基色荧光粉主要是红色荧光粉Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>,绿色荧光粉ZnS:Cu<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>,蓝色荧光粉BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>这三种荧光粉<sup>[11-12]</sup>。然而商业化用Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>的红色荧光粉,在近红外激发下红色荧光粉的发光效率比绿色和蓝色荧光粉低很多,且由于硫化物气体释放导致稳定性较差<sup>[13]</sup>。这两个问题都会降低白光LED的效率、寿命和显色指数。因此,人们越来越重视开发高亮度、色度坐标合适和稳定性好的红色荧光粉。虽然磷酸盐发光材料具有较好的稳定性,但是新型磷酸盐系列荧光粉基础性研究还有待提高。在Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>):Eu<sup>3+</sup>中引入电荷补偿剂Na<sup>+</sup>合成出发光效率较高的新型红色荧光粉Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>并提出电荷补偿微观机制,该新型红色荧光粉具有应用于白光LED的潜在前景<sup>[14-15]</sup>。

在前期研究的发光效率较高的新型红色荧光粉Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>的基础上对其进行Sr<sup>2+</sup>掺杂,研究掺杂浓度对Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>荧光粉发光性质的影响,以进一步改善其发光性能及扩大白光LED用红色荧光粉领域。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂: SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>均为分析纯。

实验仪器:分析天平(JA2003B,上海越平科学仪器有限公司);马弗炉(SX-4-10,武汉亚华电炉有限公司)。

### 1.2 样品制备

按照不同掺杂浓度的Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)化学计量比分别称量相应的药品置于玛瑙研钵中,混合均匀后充分研磨30 min,置于马弗炉中于900℃煅烧4 h,随炉冷却至室温得到所制备荧光粉样品。

### 1.3 测试与表征方法

采用XRD-6100型粉末X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对样品进行物相分析,测试条件:工作电压30 kV,工作电流20 mA,X-射线发生器采用Ni过滤的Cu-K<sub>α</sub>,射线束波长为0.154 056 nm,扫描步进为0.01°,扫描速度为8(°)/min,扫描范围为10°~70°。采用日立F-7000型荧光分光光度计(fluorescence spectrophotometer)以150 W 氙灯做光源在室温下测量样品的发光性质。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD表征

图1给出了Sr<sup>2+</sup>掺杂Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>系列荧光粉的XRD图。随着Sr<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加CaP<sub>4</sub>O<sub>11</sub>杂质相逐渐消失,Sr<sup>2+</sup>逐渐取代Ca<sup>2+</sup>占据中心格位,晶相有从NaCaPO<sub>4</sub>逐渐向NaSrPO<sub>4</sub>转变的趋势。由于掺杂离子Sr<sup>2+</sup>的半径比Ca<sup>2+</sup>大,导致各晶面衍射峰相对强度差别越来越大,说明掺杂离子与Na<sup>+</sup>之间的离子半径差异的增大加剧了荧光粉的晶格畸变。

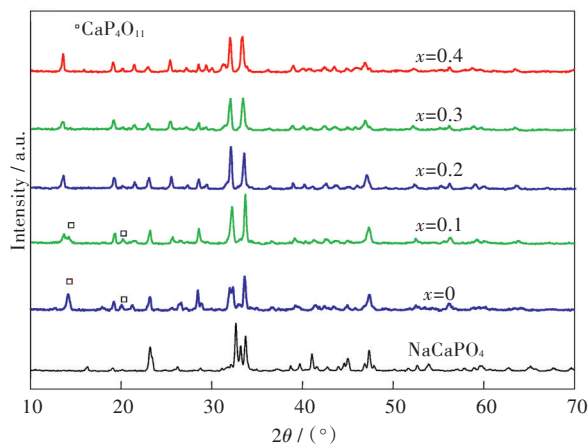


图1 Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>荧光粉的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup> series phosphors

2.2 Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>发光性能表征

图2(a)为Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>系列荧光粉在618 nm波长发射下的激发光谱。该系列荧光粉在350 nm~550 nm范围内的激发峰均属于Eu<sup>3+</sup>的f→f吸收跃迁,在紫外光区和蓝色光区均有强激发峰存在,峰值分别位于395 nm和465 nm,分别对应于Eu<sup>3+</sup>的<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub>跃迁和<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>2</sub>跃迁,与紫外光和蓝光LED芯片的发射波长相匹配。此外随着Sr<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加,掺杂前后激发峰形状基本不变,激发峰的相对强度略微增强。

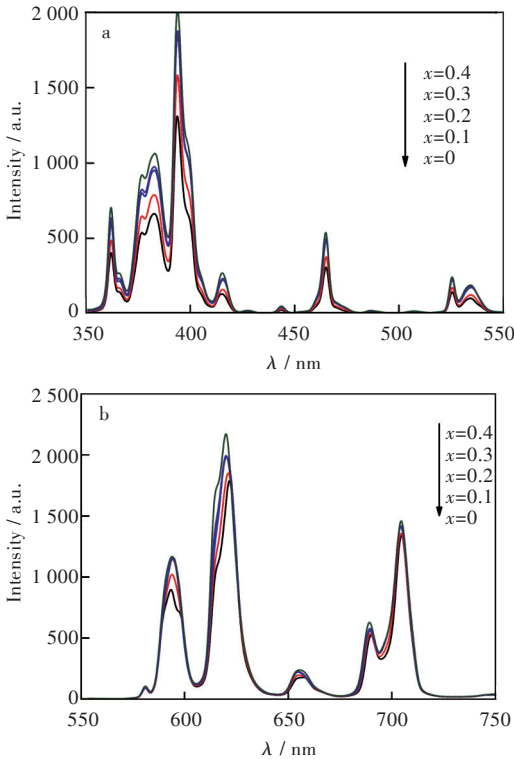


图2 Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>系列荧光粉:  
(a)激发光谱(λ<sub>em</sub>=618 nm), (b)发射光谱(λ<sub>ex</sub>=393 nm)  
Fig. 2 Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup> series phosphors:  
(a)excitation spectra(λ<sub>em</sub>=618 nm),  
(b)emission spectra(λ<sub>ex</sub>=393 nm)

图2(b)为Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>系列荧光粉在393 nm激发下的发射光谱,其发射峰在550 nm~700 nm波长范围之内,峰值位于590 nm,618 nm,653 nm和700 nm,分别归属于Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=1,2,3,4)特征跃迁发射。其中最强峰对应于Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁,峰值位于618 nm附近,表明该荧光粉表现出色纯度较高的红光发射特性。通过比较相对发射强度可以发现,随着Sr<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加,相对发射强度呈现明显的增强趋势。为了直观地反映Sr<sup>2+</sup>的掺杂浓度对发射强度的影响,取不同掺杂浓度下的荧光粉的最强发射峰峰值作“峰

值强度-掺杂浓度x变化曲线”,如图3所示,其中峰值相对强度取3次发射光谱测试的平均值。随着Sr<sup>2+</sup>的掺杂浓度升高,荧光粉发光强度不断增强,x=0.4时达到最大值,其相对发射强度提高了21%,性能得到了明显改善。这是由于Sr<sup>2+</sup>的电负性弱于Ca<sup>2+</sup>,且离子半径大于Ca<sup>2+</sup>,掺杂取代后造成吸引电子能力减弱及晶体场强度降低,产生电子云扩展效应,增大了<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁发射的能量,从而提高了发射强度并产生峰位偏移。

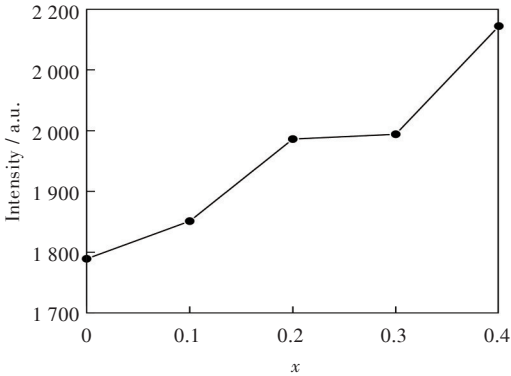


图3 发光强度峰值随掺杂含量x的变化曲线  
Fig. 3 Emission intensity curve with doping concentration x change

3 结 语

- 1)采用高温固相法成功合成了Sr<sup>2+</sup>掺杂的Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>系列荧光粉,随着Sr<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加,晶相有由NaCaPO<sub>4</sub>逐渐向NaSrPO<sub>4</sub>转变的趋势,结晶性能良好。
- 2)随着Sr<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加,荧光粉红光发光强度逐渐增强,峰位有向短波长方向移动的趋势,Sr<sup>2+</sup>完全取代Ca<sup>2+</sup>(x=0.4)时发光相对强度提高了21%。
- 3)发光性能改善的根本原因是掺杂离子Sr<sup>2+</sup>的电负性和离子半径分别弱于和大于Ca<sup>2+</sup>,造成电子云扩展效应和晶体场强度减弱,从而增强了<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁发射能量。

参考文献:

[1] 刘树杰,关荣锋. 用于白光掺杂Ce-YAG荧光玻璃的研制[J]. 电子元件与材料,2007,26(12):8-9.  
[2] 黄保裕,罗莉,王银海,等. Ba<sub>3</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Sm<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>红光荧光粉的发光和能量传递的研究[J]. 广东工业大学学报,2017,34(2):40-47.  
[3] 肖宏志. 半导体照明的基础——白光LED[J]. 中国照明电器,2009(3):25-29.  
[4] 郑庆华,周薇薇,吕兆承,等. NaLaMgTeO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>新型红

2.2 Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>发光性能表征

图2(a)为Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>系列荧光粉在618 nm波长发射下的激发光谱。该系列荧光粉在350 nm~550 nm范围内的激发峰均属于Eu<sup>3+</sup>的f→f吸收跃迁,在紫外光区和蓝色光区均有强激发峰存在,峰值分别位于395 nm和465 nm,分别对应于Eu<sup>3+</sup>的<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub>跃迁和<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>2</sub>跃迁,与紫外光和蓝光LED芯片的发射波长相匹配。此外随着Sr<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加,掺杂前后激发峰形状基本不变,激发峰的相对强度略微增强。

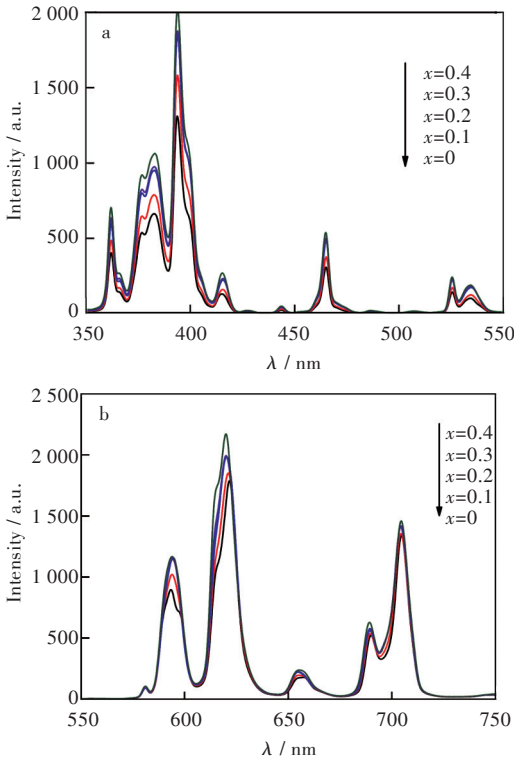


图2 Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>系列荧光粉:  
(a)激发光谱(λ<sub>em</sub>=618 nm), (b)发射光谱(λ<sub>ex</sub>=393 nm)  
Fig. 2 Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup> series phosphors:  
(a)excitation spectra(λ<sub>em</sub>=618 nm),  
(b)emission spectra(λ<sub>ex</sub>=393 nm)

图2(b)为Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4-x</sub>Sr<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>系列荧光粉在393 nm激发下的发射光谱,其发射峰在550 nm~700 nm波长范围之内,峰值位于590 nm,618 nm,653 nm和700 nm,分别归属于Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=1,2,3,4)特征跃迁发射。其中最强峰对应于Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁,峰值位于618 nm附近,表明该荧光粉表现出色纯度较高的红光发射特性。通过比较相对发射强度可以发现,随着Sr<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加,相对发射强度呈现明显的增强趋势。为了直观地反映Sr<sup>2+</sup>的掺杂浓度对发射强度的影响,取不同掺杂浓度下的荧光粉的最强发射峰峰值作“峰

值强度-掺杂浓度x变化曲线”,如图3所示,其中峰值相对强度取3次发射光谱测试的平均值。随着Sr<sup>2+</sup>的掺杂浓度升高,荧光粉发光强度不断增强,x=0.4时达到最大值,其相对发射强度提高了21%,性能得到了明显改善。这是由于Sr<sup>2+</sup>的电负性弱于Ca<sup>2+</sup>,且离子半径大于Ca<sup>2+</sup>,掺杂取代后造成吸引电子能力减弱及晶体场强度降低,产生电子云扩展效应,增大了<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁发射的能量,从而提高了发射强度并产生峰位偏移。

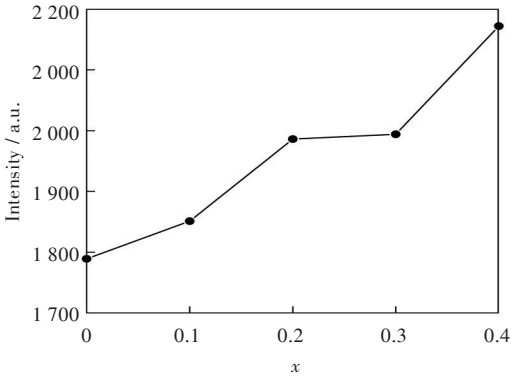


图3 发光强度峰值随掺杂含量x的变化曲线  
Fig. 3 Emission intensity curve with doping concentration x change

3 结 语

- 1)采用高温固相法成功合成了Sr<sup>2+</sup>掺杂的Na<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.4</sub>PO<sub>4</sub>:0.3Eu<sup>3+</sup>系列荧光粉,随着Sr<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加,晶相有由NaCaPO<sub>4</sub>逐渐向NaSrPO<sub>4</sub>转变的趋势,结晶性能良好。
- 2)随着Sr<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加,荧光粉红光发光强度逐渐增强,峰位有向短波长方向移动的趋势,Sr<sup>2+</sup>完全取代Ca<sup>2+</sup>(x=0.4)时发光相对强度提高了21%。
- 3)发光性能改善的根本原因是掺杂离子Sr<sup>2+</sup>的电负性和离子半径分别弱于和大于Ca<sup>2+</sup>,造成电子云扩展效应和晶体场强度减弱,从而增强了<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁发射能量。

参考文献:

[1] 刘树杰,关荣锋. 用于白光掺杂Ce-YAG荧光玻璃的研制[J]. 电子元件与材料,2007,26(12):8-9.  
[2] 黄保裕,罗莉,王银海,等. Ba<sub>3</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Sm<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>红光荧光粉的发光和能量传递的研究[J]. 广东工业大学学报,2017,34(2):40-47.  
[3] 肖宏志. 半导体照明的基础——白光LED[J]. 中国照明电器,2009(3):25-29.  
[4] 郑庆华,周薇薇,吕兆承,等. NaLaMgTeO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>新型红



- 色荧光粉的制备与发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(4): 542–547.
- [5] CHU Y Q, ZHANG Q H, LI Y G, et al. Hydrothermal synthesis of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ , phosphors with high thermal stability and enhanced photoluminescence property [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 693: 308–314.
- [6] CHRISTENSEN A, GRAHAM S. Thermal effects in packaging high power light emitting diode arrays [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2009, 29(2/3): 364–371.
- [7] 李盼来, 杨志平, 王志军, 等.  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  发光材料的制备及其光谱特性[J]. 物理化学学报, 2008, 24(1): 179–182.
- [8] PARK J K, KIM C H, PARK S H, et al. Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(10): 1647–1649.
- [9] KIM J S, JEON P E, PARK Y H, et al. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(17): 3696–3698.
- [10] 张丽萍, 贾林艳, 廉波. 白光 LED 用荧光材料  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  的制备及发光性能[J]. 牡丹江师范学院学报(自然科学版), 2015(4): 35–37.
- [11] YEN W M, SHIONOYA S, YAMAMOTO H. *Phosphor handbook* [M]. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press, 2007: 533.
- [12] WANG Z L, LIANG H B, GONG M L, et al. A potential red-emitting phosphor for LED solid-state lighting [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(4): H33–H35.
- [13] NEERAJ S, KIJIMA N, CHEETHAM A K. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system  $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$ ) [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 387(1/2/3): 2–6.
- [14] CHEN L, ZHANG Z H, TONG C, et al. Improved photoluminescence of red-emitting  $\text{NaCaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphor by charge compensation [J]. *Physica Status Solidi*, 2012, 209(7): 1313–1316.
- [15] 陈力, 张占辉, 郭德兴, 等. 掺铕稀土磷酸钙红色荧光粉的制备及其电荷补偿[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(1): 28–39.

本文编辑: 苗 变



(上接第 636 页)

- Physics C Solid State Physics*, 1984, 17(35): 6493–6519.
- [4] AITASALO T, DEREN P, HOLSA J, et al. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 171(1/2): 114–122.
- [5] LIN Y H, TANG Z L, ZHANG Z T. Preparation of long-after glow  $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}$ -based luminescent material and its optical properties [J]. *Materials Letters*, 2001, 51(1): 14–18.
- [6] JIANG L, CHANG C K, MAO D L. Luminescent properties of  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  and  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  phosphors activated by  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 360(1/2): 193–197.
- [7] KODAMA N, SASAKI N, YAMAGA M, et al. Long-lasting phosphorescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in melilite [J]. *Journal of Luminescence*, 2001, 94/95(6/7/8/9/10/11/12): 19–21.
- [8] WANG X X, ZHANG Z T, TANG Z L, et al. Characterization and properties of a red and orange  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -based long afterglow phosphor [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 80(1): 1–5.
- [9] FU J. Orange and red emitting long-lasting phosphors  $\text{MO}:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000, 3(7): 350–351.
- [10] ZHANG Q Y, HUANG X Y. Recent progress in quantum cutting phosphors [J]. *Progress in Materials Science*, 2010, 55(5): 353–427.
- [11] WEGH R T, DONKER H, OSKAM K D, et al. Visible quantum cutting in  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  through downconversion [J]. *Science*, 1999, 283(5402): 663–666.
- [12] JUSTEL T, NIKOL H, RONDA C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays [J]. *Angewandte Chemie*, 1998, 37(22): 3084–3103.
- [13] DAI W B, LEI Y F, LI P, et al. Enhancement of photovoltaic performance of  $\text{TiO}_2$ -based dye-sensitized solar cells by doping  $\text{Ca}_3\text{La}_3(1-x)\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_5$  [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(9): 4875–4883.
- [14] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica*, 2015, 32(1/2): 751–767.
- [15] YEOH M E, CHAN K Y. Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review [J]. *International Journal of Energy Research*, 2017, 41(15): 2446–2467.
- [16] LI J, YIN O J, ZHAO L, et al. Enhancing the photoelectric conversion efficiency of dye-sensitized solar cell using the upconversion luminescence materials  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ , nanorods doped  $\text{TiO}_2$ , photoanode [J]. *Materials Letters*, 2018, 227: 209–212.

本文编辑: 苗 变