

## 蓝光激发的 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的合成及发光特性

王 萍, 杨定明, 何晓林, 张 蕾

(西南科技大学, 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

**摘 要:** 以  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作助熔剂, 采用溶胶-凝胶法合成了  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉。用 X 射线衍射、荧光光谱分析对样品的结构及发光特性进行了表征, 探讨了  $\text{H}_3\text{BO}_3$  助熔剂添加量和掺  $\text{Eu}^{3+}$  量对  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  发光性能的影响。结果表明: 所得样品属于单斜晶系, 样品的激发光谱主要由一系列线状谱峰组成, 激发主峰为 465 nm, 归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  特征跃迁。在波长为 465 nm 蓝光激发下发射红光, 发射峰分别为 578、591、613、653 和 701 nm, 对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$  跃迁, 发射主峰位于 613 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) 处。当  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的摩尔掺杂量分别为 5% 和 0.8% 时, 样品的荧光发光强度最大。 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  有望成为蓝光激发的白光发光二极管(w-LED)用红色荧光粉。

**关键词:** 掺铕硅酸锌钠; 红色荧光粉; 溶胶-凝胶法; 发光特性

中图分类号: O482.31 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2015)01-0093-05

网络出版时间: 2014-12-12 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.14062/j.issn.0454-5648.2015.01.15.html>

## Synthesis and Luminescence Properties of Red-emitting Phosphor $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Under Blue Light Excitation

WANG Ping, YANG Dingming, HE Xiaolin, ZHANG Lei

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

**Abstract:** Red fluorescence powder of  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  was synthesized by a sol-gel method using  $\text{H}_3\text{BO}_3$  as a flux. The phase structure and luminescent properties of the samples were characterized by X-ray diffraction and photoluminescence spectroscopy. Effects of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  amount and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped amount on the luminescence performance of the sample were investigated. The results show that the  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  synthesized belongs to a monoclinic crystal system. The excitation spectrum of the sample consisted of a series of sharp peaks. The main excitation peak of  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  is located at 465 nm which corresponds to  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  transition. The phosphor powder samples emit a red light under the wavelength of 465 nm excitation. The emission spectrum consists of five emission bands located at 578, 591, 613, 653 and 701 nm, corresponding to  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$  transitions of  $\text{Eu}^{3+}$ , respectively. The maximum emission peak is located at 613 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ). When  $\text{Eu}^{3+}$ -doped amount is 5% in mole and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  amount is 0.8% in mole, the  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphor exhibits the most intensive luminescence intensity, which can be regarded as a red-emitting phosphor used under blue light excitation for white light-emitting diodes (w-LEDs).

**Key words:** europium-doped zinc sodium silicate; red fluorescence powder; sol-gel method; luminescent properties

白光发光二极管(w-LED)因具有能耗低、寿命长、发光强度大、节能环保等优点而有可能取代传统的照明装置。第一支白光 LED 是通过蓝光 GaN 芯片+ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  黄色荧光粉获得, 但其红光成分

短缺、色温高、显色性差。之后, 采用“红、绿、蓝荧光粉+InGaN 近紫外芯片”的方法对白光 LED 显色性进行优化, 但此法存在三基色荧光粉之间的配比调控问题, 并且国内的紫外 LED 芯片制备技术还

收稿日期: 2014-07-04。 修订日期: 2014-09-10。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2012CB722707); 西南科技大学实验室开放基金项目(12xnkf13); 西南科技大学大学生创新训练计划(12xjx88)资助项目。

第一作者: 王 萍(1990—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 杨定明(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2014-07-04. Revised date: 2014-09-10.

First author: WANG Ping (1990—), female, Master candidate.

E-mail: wangping729039733 @126.com

Correspondent author: YANG Dingming (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yangdingming@swust.edu.cn

不完善。目前,以“蓝光 LED 芯片+黄色荧光粉”作为制造白光 LED 的主要方式,在此基础上,添加红色荧光粉来弥补光谱中的红光成分,达到降低色温、提高显色性的目的<sup>[1-2]</sup>。因此,研制以蓝光激发为主的红色荧光粉显得尤为重要。

近年来,可被蓝光激发的红色荧光粉以  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S}:\text{Eu}^{2+}$  最为典型,它具有较宽的激发和发射谱带,可与蓝光芯片匹配,但其稳定性差,易分解产生有害气体污染环境<sup>[3]</sup>。而铈激活的含氮化合物热化学性质稳定、发光光谱覆盖范围广,可被近紫外或蓝光激发而发射出红光,但其合成工艺复杂,得到高纯氮化物原料较难,不利于大规模生产<sup>[4]</sup>。硅酸盐材料热化学稳定性高,在其中掺杂稀土离子发光材料具有较宽的激发谱带,因而,硅酸盐基荧光粉成为发光材料研究的热点<sup>[5]</sup>。本课题组先前合成的  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉<sup>[6]</sup>,虽也能被蓝光激发,但其激发峰强度远小于近紫外光区的激发峰强度,更适用于近紫外激发的白光 LED。但将基质中的  $\text{Li}^+$  离子用  $\text{Na}^+$  离子替代,得到的结果恰好相反,其蓝光激发峰强度远大于近紫外光区的激发峰强度,更适用于蓝光激发的白光 LED。为此,采用溶胶-凝胶法合成了一种可被蓝光有效激发的新型红色荧光粉  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,探讨了煅烧温度、 $\text{Eu}^{3+}$  及助熔剂  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的掺量等对样品晶型和荧光性能的影响,拓宽了 LED 红色荧光粉的范围。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

采用分析纯的  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和纯度为 99.99% 的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料。通过溶胶-凝胶法合成了  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉。

按化学计量比准确称取  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,溶于适量去离子水中,同时加入与金属离子等质量的柠檬酸,按照  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量分别为 4%~8% (摩尔分数,下同) 加入  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,加入 0.5% 的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (纯度为 99.5%) 作为助熔剂,搅拌均匀,形成无色透明溶液 A。将  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  溶于无水乙醇中,形成溶液 B。边搅拌边将水溶液 A 倒入乙醇溶液 B 中,使柠檬酸水溶液与乙醇混合液体积比为 5:1,用氨水调节 pH 值约为 3,将混合液在 80 °C 下冷凝回流并缓慢蒸发溶剂使溶液形成凝胶。将凝胶在 120 °C 干燥箱中干燥,得到前驱体凝胶;将前驱体置于玛瑙研钵中充分研磨后于 850 °C 空气气氛下煅

烧 4 h,自然冷却至室温,研磨后即得样品。

### 1.2 样品表征

采用日本理学公司的 D/max-II 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相(辐射源为 Cu 靶,管电压为 35 kV,管电流为 60 mA,  $\lambda=0.15406$  nm)。采用日本日立公司的 F-4500 型荧光分光光度计测定样品荧光光谱(狭缝为 2.5 nm,光电倍增管高压为 700 V,扫描速率为 1200 nm/min)。所有样品均在室温下进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶相分析

图 1 是前驱体粉末在不同热处理温度下所得样品  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:1\%\text{Eu}^{3+}$  粉末的 X 射线衍射(XRD)谱。由图 1 可知,在 700 °C 煅烧生成的产物中含有 ZnO 杂相,随着温度的升高,在  $2\theta$  为 31.693° 和 36.116° 处的 ZnO 衍射峰强度逐渐减弱,850 °C 时,产物中的 ZnO 杂峰全部消失,得到纯相的  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ 。样品的衍射谱与标准衍射峰卡片 JCPDS 76-0714 相符,在  $2\theta$  为 20.926°、34.021° 和 34.72° 处出现了 3 个较强的  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  衍射峰,分别归属于(011)、(200) 和(121)晶面。 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  属于单斜晶系,晶胞参数为  $a=0.5248$  nm,  $b=0.7025$  nm,  $c=0.5445$  nm。

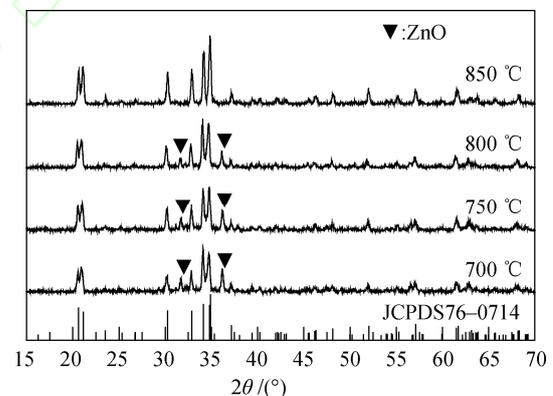


图 1 不同煅烧温度下样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples calcined at different temperatures

由图 1 还可以看出,掺杂少量  $\text{Eu}^{3+}$  时,没有出现新的衍射峰,表明  $\text{Eu}^{3+}$  的加入并没有改变  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  的晶型结构,并且衍射峰的强度随温度的升高不断增大,晶型越来越完整<sup>[7-8]</sup>。但当煅烧温度为 900 °C 时,样品熔化呈玻璃态。因此,最佳煅烧温度为 850 °C。

### 2.2 光谱分析

2.2.1 样品的激发光谱 图 2 为 613 nm 监测波长

下样品  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$  的激发光谱。由图 2 可以看出, 激发光谱主要包括 2 个部分: 200 nm 附近为强度较弱的宽激发带, 属于  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  之间的电荷转移跃迁(CTS); 350~550 nm 为一系列线状谱峰, 分别对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ (384 nm)、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm)、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (415 nm)、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) 以及  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (533 nm) 跃迁, 是由  $\text{Eu}^{3+}$  的  $4f-4f$  电子从基态向激发态的特征跃迁吸收所致, 其中 465 nm 处的激发峰最强。由此表明,  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  可被波长为 465 nm 的蓝光芯片有效激发, 适用于蓝光激发的白光发光装置<sup>[9]</sup>。

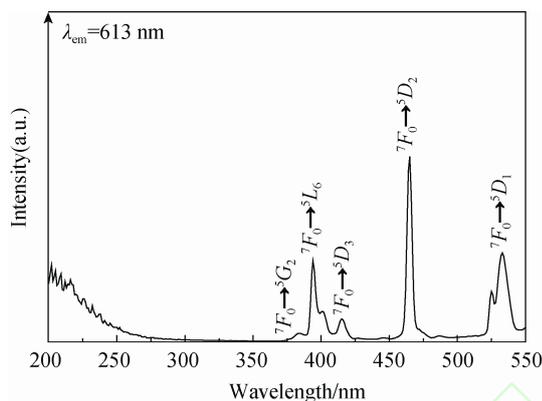


图 2  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$  的激发光谱  
Fig. 2 Excitation spectrum of  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$

**2.2.2 发射光谱** 图 3 为 465 nm 激发波长下样品  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱。从图 3 可以看出, 样品的发射光谱包括 5 个发射峰, 峰位分别为 578、591、613、653 和 701 nm, 对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  和  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , 属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $f-f$  特征跃迁发射, 源于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $4f^6$  电子组态中激发态  ${}^5D_0$  能级跃迁至基态  ${}^7F_J$  ( $J=0 \sim 4$ ) 能级, 其中最强的发射峰位于 613 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) 处, 样品发射出强烈的红光。根据多电子原子光谱选律可知:  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ( $\Delta J = \pm 2$ ) 是禁阻的电偶极跃迁,  $\text{Eu}^{3+}$  占据晶体的非对称反演中心有利于其发光亮度的提高;  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ( $\Delta J = \pm 1$ ) 是允许的磁偶极跃迁,  $\text{Eu}^{3+}$  处于中心对称格位有利于其发光亮度的提高。通过计算  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  与  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  的强度比  $R$  可以判断  $\text{Eu}^{3+}$  格位的对称性,  $R$  值越大,  $\text{Eu}^{3+}$  所处的晶体场越不对称<sup>[10]</sup>。 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$  的  $R$  值约为 4.36, 表明  $\text{Eu}^{3+}$  占据  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  基质的非中心对称格位。由图 3 可见, 红光光强大于属于  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  跃迁的橙光光强, 这是因为受迫的电偶极跃迁对晶体场变化敏感, 当  $\text{Eu}^{3+}$  占据偏离晶体反演中心的格位时, 宇称禁戒消除, 以  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁为主<sup>[6]</sup>。

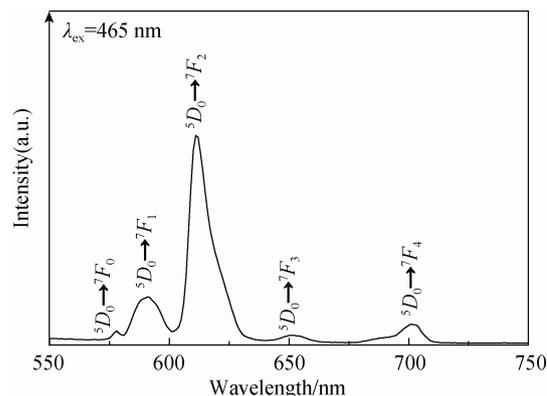


图 3  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱  
Fig. 3 Emission spectrum of  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$

### 2.3 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量对 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发光性能的影响

图 4 为 465 nm 波长激发下不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:x\text{Eu}^{3+}$  ( $x=4\% \sim 8\%$ ) 的发射光谱。从图 4 可以看出, 样品发射主峰的位置和峰形不随  $\text{Eu}^{3+}$  含量的增大而改变, 但光谱发光强度发生了明显变化。随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的增加, 荧光强度在一定范围逐渐增强。当  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂量达到 5% 时, 荧光强度最大; 当  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量高于 5% 时, 继续增大  $\text{Eu}^{3+}$  的含量, 荧光强度降低。当  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量增大到 8% 时, 荧光发光强度迅速减小, 即浓度猝灭效应。

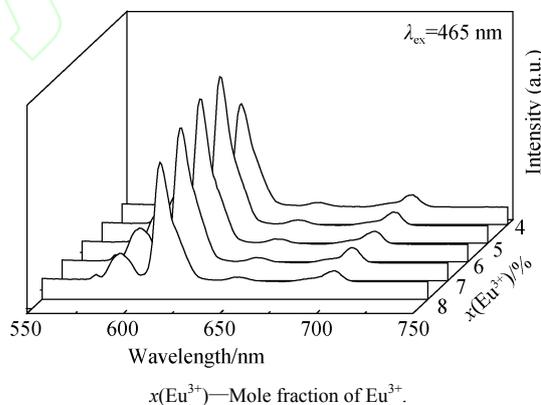


图 4 不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的发射光谱  
Fig. 4 Emission spectra of  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  samples with different  $\text{Eu}^{3+}$  contents

产生这种现象的原因为  $\text{Eu}^{3+}$  进入  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  点阵中的晶格缺陷, 形成发光中心,  $\text{Eu}^{3+}$  含量逐渐增加, 发光中心数目随之增多, 导致发光强度增强, 直至  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量为 5% 时, 样品的荧光强度达最大值。而后随着  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的增大, 发光强度降低, 产生了荧光猝灭现象。其原因可能有两个方面: 一方面是  $\text{Eu}^{3+}$  浓度过高, 数目过大, 离子相对距离缩小, 处于激发态的  $\text{Eu}^{3+}$  离子间相互作用增强,  $\text{Eu}^{3+}$  吸收的能量可在发光中心的离子之间转移, 能量损

耗增大, 辐射跃迁几率减小<sup>[11–12]</sup>; 其能量转移机理为<sup>[13]</sup>:  $\text{Eu}^{3+}({}^7F_0) + \text{Eu}^{3+}({}^5D_1) \rightarrow \text{Eu}^{3+}({}^7F_1) + \text{Eu}^{3+}({}^5D_0)$ 。另一方面是根据 Blasse 提出的激活离子之间的能量传递的临界距离( $R_c$ )与激活离子的临界浓度( $X_c$ )之间的关系式:

$$R_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi N X_c} \right)^{1/3} \quad (1)$$

式中:  $V$  为晶胞体积;  $N$  为单位晶胞中所含原子个数。由式(1)估算得到: 红色荧光粉  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的  $R_c$  约为 1.565 nm, 已知样品  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$  的  $X_c$ 、 $N$  及  $V$  值分别为 5%、2 及  $0.20074 \text{ nm}^3$ 。当  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂量大于 5% 时, 两相邻  $\text{Eu}^{3+}$  离子之间的距离小于  $R_c$ , 导致非辐射能量传递概率增大<sup>[14–15]</sup>, 加之激活离子跃迁至基态时所释放的能量, 除了用于其非辐射跃迁, 另一部分还被其周围某个激活离子吸收跃迁至更高激发态<sup>[11]</sup>。

#### 2.4 助熔剂 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 对样品发光性能的影响

助熔剂在样品高温煅烧时起着熔媒作用, 其合适的加入量有助于降低样品的煅烧温度、缩短反应时间、控制样品的粒度、改善样品的结晶性质等。因此, 实验探讨了助熔剂  $\text{H}_3\text{BO}_3$  添加量对样品发光性能的影响。图 5 为 465 nm 波长激发下不同添加量  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0%~2%) 制备的  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  样品的发射光谱。由图 5 可以看出, 发射光谱的峰位并未随  $\text{H}_3\text{BO}_3$  用量的增加而发生改变, 但样品发光强度在一定范围内随  $\text{H}_3\text{BO}_3$  用量的增大而增强。当  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的含量为 0.8% 时, 样品的发光强度最大;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的含量高于 0.8% 时, 样品的发光强度逐渐减弱。这可能是因为  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的适量加入降低了  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  的形成温度, 促使样品具有好的结晶度, 增加了进入基质晶格中  $\text{Eu}^{3+}$  的含量, 导致发光强度

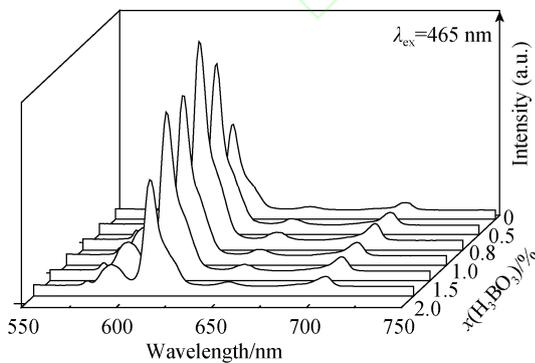


图 5 不同  $\text{H}_3\text{BO}_3$  添加量制备的  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  样品的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$  samples prepared at different  $\text{H}_3\text{BO}_3$  contents

增强<sup>[16]</sup>。另一方面, 掺入的  $\text{B}^{3+}$  进入  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  晶格造成晶格畸变, 使得  $\text{Eu}^{3+}$  离子  $4f-4f$  间能级跃迁变得相对容易, 增大了发光强度。当助熔剂  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的用量大于 0.8% 时, 样品颗粒形成团聚体, 影响荧光粉体的结晶, 同时, 也会析出硼酸盐杂质, 使样品的发光强度降低<sup>[17]</sup>。因此,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的最适掺量为 0.8%。

### 3 结论

用溶胶-凝胶法合成了红色  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉, 研究了助熔剂及  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度对荧光强度的影响。所得  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  属于单斜晶系, 其激发光谱主要由位于 350~550 nm 的一系列线状谱峰组成, 其中最激发峰位于 465 nm 处。在 465 nm 波长激发下, 样品在 613 nm 处发射出强烈的红光, 对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  电偶极跃迁。当  $\text{H}_3\text{BO}_3$  助熔剂的加入量为 0.8%,  $\text{Eu}^{3+}$  的掺量为 5% 时, 样品的发光强度达最大值。表明  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉在白光 LED 应用领域中具有很好的发展前景。

#### 参考文献:

- [1] YE S, XIAO F, PAN Y X. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties[J]. Mater Sci Eng Rep, 2010, 71: 1–34.
- [2] MUELLER-Match R, MUELLER G, KRAMES M R, et al. Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode[J]. Phys Status Solidi A, 2005, 202(9): 1727–1732.
- [3] HU Y S, ZHUANG W D, YE H Q. Preparation and luminescent properties of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S}:\text{Eu}^{2+}$  red-emitting phosphor for white LED[J]. J Lumin, 2005, 111(3): 139–145.
- [4] 张梅, 何鑫, 丁唯嘉, 等. 白光 LED 用氮(氧)化合物荧光粉[J]. 化学进展, 2010, 22(2/3): 376–383. ZHANG Mei, HE Xin, DING Weijia, et al. Prog Chem (in Chinese), 2010, 22(2/3): 376–383.
- [5] WANG Jing, ZHANG Wanqi, QI Shuyun, et al. Preparation and luminescence characteristics of Eu-doped calcium chloride silicate  $\text{Ca}_7\text{Si}_2\text{O}_8\text{Cl}_6$ [J]. J Alloy Compd, 2014, 589: 120–124.
- [6] 何晓林, 杨定明, 胡文远, 等.  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉的制备及其发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(3): 309–313. HE Xiaolin, YANG Dingming, HU Wenyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(3): 309–313.
- [7] GAO Guojun, SINDY Reibstein, PENG Mingying, et al. Tunable dual-mode photoluminescence from nanocrystalline Eu-doped  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  glass ceramic phosphors [J]. J Mater Chem, 2011, 21: 3156–3161.
- [8] 彭子飞, 余军保, 罗彩芹, 等. 燃烧法制备  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉及其发光性能[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(2): 234–238. PENG Zifei, YU Junbao, LUO Caiqin, et al. J Chin Soc Rare Earths (in Chinese), 2008, 26(2): 234–238.
- [9] YU Hong, GAO Guimei, KONG Li, et al. Synthesis and luminescence properties of a novel red-emitting phosphor  $\text{SrCaSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  for

- ultraviolet white light-emitting diodes [J]. *J Rare Earths*, 2011, 29(5): 431–435.
- [10] YANG Jie, CHEN Baojie, BUN PUN YUE Edwin, et al. Excitation wavelength-sensitive multi-colour fluorescence in Eu/Tb ions doped yttrium aluminium garnet glass ceramics[J]. *J Lumin*, 2012, 134: 622–628.
- [11] 罗海滨. 白光LED用 $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉制备及其表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.  
Haibin LUO. Preparation and characterization of green-emitting phosphor  $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  for white-LEDs (in Chinese, dissertation). Hangzhou: ZheJiang University, 2010.
- [12] 杨帆. 白光 LED 用 Eu 掺杂稀土硅酸盐荧光粉的发光性质研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2011.  
YANG Fan. luminescence properties of Eu doped silicate phosphor for white LEDs (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian Maritime University, 2011.
- [13] CHANG Y H, CHEN Y C. Nanostructured red-emitting  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphors [J]. *J Mater Res*, 2004, 19(5): 1504–1508.
- [14] NAGABHUSHANA H, SUNITHA D V, SHARMA S C, et al. Enhanced luminescence by monovalent alkali metal ions in  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphor prepared by low temperature solution combustion method[J]. *J Alloy Compd*, 2014, 595: 192–199.
- [15] SHEN Yiqiang, CHEN Rui, XIAO Fen, et al. Study of the cation distributions in Eu doped  $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  by X-ray diffraction and photoluminescent spectra[J]. *J Solid State Chem*, 2010, 183: 3093–3099.
- [16] 翟永清, 李瑞方, 李璇, 等.  $\text{SrMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 绿色发光材料的微波辐射法合成及发光性能[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(3): 318–319.  
ZHAI Yongqing, LI Ruifang, LI Xuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(3): 318–319.
- [17] 施伟梅, 陈建福, 王妙飞, 等. 燃烧法制备白光 LED 用红色荧光粉  $\text{SrBPO}_5:\text{Sm}^{3+}$  及发光性能[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(3): 326–329.  
SHI Weimei, CHEN Jianfu, WANG Miaoifei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(3): 326–329.