文章编号：1000-7032(2018)08-1045-06

$CaGd_2(MoO_4)_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ 红色荧光粉的制备及发光性能

蒲　勇[1]，赵　聪[1]，敬小龙[1]，于　泓[1]，韩　涛[1*]，朱达川[2]
(1. 重庆市高校微纳米材料工程与技术重点实验室 重庆文理学院新材料技术研究院，重庆　402160；
2. 四川大学 材料科学与工程学院，四川 成都　610065)

摘要： 采用水热法制备了 $CaGd_{2-x-y}(MoO_4)_4:xEu^{3+},yBi^{3+}$ ($x=0.01\sim2$, $y=0\sim0.04$) 系列红色荧光粉。分别用 XRD、SEM 和荧光分光光度计对样品的晶体结构、微观形貌和发光性能进行了研究。结果表明，样品荧光粉具有体心四方白钨矿结构，属于 $I4_1/a(88)$ 空间群，15% Eu^{3+} 和 1% Bi^{3+} (摩尔分数) 的相继掺杂对样品基质晶体结构影响不大。样品粉末颗粒呈类八面体状，粒度比较均一，分散性良好，粒径在 3 ~ 5 μm 之间。样品的激发光谱由位于 200 ~ 350 nm 的激发宽带和位于 350 ~ 550 nm 的系列激发峰构成，最强激发峰位于 396 nm。发射主峰位于 617 nm，对应于 Eu^{3+} 的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 特征跃迁发射。研究未发现 Eu^{3+} 的浓度猝灭现象。Bi^{3+} 的掺杂能对 Eu^{3+} 起敏化作用，显著提高样品的红光发射和色纯度，其作用类型为交换交互型，最佳掺杂量 $y=0.01$。

关　键　词： 水热法；白光 LED；近紫外；$CaGd_2(MoO_4)_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$；红色荧光粉
中图分类号： O482.31　　**文献标识码：** A　　**DOI：** 10.3788/fgxb20183908.1045

Synthesis and Luminescence Properties of $CaGd_2(MoO_4)_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ Red Phosphors

PU Yong[1], ZHAO Cong[1], JING Xiao-long[1], YU Hong[1], HAN Tao[1*], ZHU Da-chuan[2]
(1. *Chongqing Key Laboratory of Micro/Nano Materials Engineering and Technology, Research Institute for New Material Technology, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing* 402160, *China*;
2. *College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: danbaiht@126.com*

Abstract: A series of $CaGd_{2-x-y}(MoO_4)_4:xEu^{3+},yBi^{3+}$ ($x=0.01-2$, $y=0-0.04$) red phosphors were synthesized by a hydrothermal method. The crystal structure, microstructure and luminescent properties of the samples were studied by the use of XRD, SEM and FL spectrophotometer, respectively. The results reveal that the powders with the doping mole frsction of 15% Eu^{3+} and 1% Bi^{3+} hold the structure of body-centered quartet scheelite which belongs to the space groups of $I4_1/a(88)$. The particles of the sample are relatively uniform and the grain size is 3 to 5 μm. The excitation spectra of the samples are made up of a wide excitation band between 200 – 350 nm and excitation peaks between 350 – 500 nm. The strongest excitation peak locates at 396 nm, which indicates the sample can be effectively excited by near-UV light. The strongest emission peak locates at 617 nm corresponding to the $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ transition of Eu^{3+}. The concentration quenching phenomenon of Eu^{3+} is not found in the present study. The dope of Bi^{3+} can sensitize Eu^{3+} to significantly improve the red emission

收稿日期： 2017-11-16；**修订日期：** 2018-02-28
基金项目： 重庆市教委科学研究基金(KJ1501126)；国家自然科学基金(51402032,51702033)；重庆文理学院科研基金(Y2016XC51)资助项目
Supported by Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJ1501126); National Natural Science Foundation of China (51402032,51702033); Foundation of Chongqing University of Arts and Sciences (Y2016XC51)

intensity and the color purity of the sample. The best doping mole fraction of Bi^{3+} is 1%.

Key words: hydrothermal method; white LEDs; near-UV; $CaGd_2(MoO_4)_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$; red phosphors

1 引 言

荧光转换型白光 LED 因具有使用寿命长、发光效率高、稳定性好、节能环保等一系列优点,将成为今后的主要照明光源[1-6]。目前,该类型白光 LED 主要由蓝光芯片 + 黄色荧光粉复合形成白光,因缺少红光发射而存在发光效率和显色指数低、色温偏高等缺陷[7-9],采用近紫外芯片(350 ~ 410 nm)激发三基色荧光粉可弥补这一缺陷。现阶段近紫外白光 LED 红色荧光粉主要是 Eu^{3+} 激活的 CaS、SrY_2S_4 和 Y_2O_2S 等硫化物体系,近年来国内外报道了氮化物、氟化物和磷酸盐等不同基质的红色荧光粉[7]。然而,硫化物荧光粉在近紫外区吸收效率低、稳定性不好且存在污染隐患,氮化物荧光粉的合成需要的高温、高压等条件比较苛刻,磷酸盐和氟化物荧光粉在近紫外光激发下发射强度和量子效率均比较低。

在众多的荧光粉基质材料中,钼酸盐作为典型的自激活材料,具有晶体结构稳定、合成温度低、绿色无毒等优点[10-11]。其中,Eu^{3+} 激活的钼酸盐在近紫外光区有较好的吸收,且该体系中 O^{2-}-Mo^{6+} 的电荷迁移带(CTB)要比 O^{2-}-W^{6+} 的 CTB 更接近于 Eu^{3+} 的 CTB,将更有利于 Eu^{3+} 的电子跃迁,从而获得更高的发射强度。目前,Eu^{3+} 掺杂的钼酸盐红色荧光粉主要有 $MMoO_4:Eu^{3+}$ (M = Ca,Sr,Ba,Zn)、$CaMoO_4:Eu^{3+},A^+$ (A = Li,Na,K)和 $AY(MoO_4)_2:Eu^{3+}$ (A = Li,Na,K)等。Guo 等[12]制备出的 $Ag/LiEu(MoO_4)_2$ 荧光粉的发射强度要比 YAG:Ce^{3+} 高 5 ~ 6 倍,但因铕元素的掺杂量较大,其成本较高。为了解决这一问题,可使用钆等稀土元素来取代部分铕,如 Yi 等[13]成功制备了高发射的 $LiGd(MoO_4)_2:Eu^{3+}$ 红色荧光粉,但铕的掺杂量仍然达 30%。因此,有必要对钼酸盐体系荧光粉中铕掺杂浓度作进一步研究。

目前,提高荧光粉发光性能的方法主要有掺杂基质替换离子、引入敏化剂和进行电荷补偿等,使用敏化剂是最常用的方法。研究发现[14],Bi^{3+} 在蓝光和近紫外光区有较强的吸收,可作为 Eu^{3+} 的敏化剂。本文首次使用水热法制备了一系列 Eu^{3+}、Bi^{3+} 共掺的 $CaGd_2(MoO_4)_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ 红色荧光粉,研究了 Eu^{3+}、Bi^{3+} 的掺杂浓度对样品发光性能的影响,并对体系中 Bi^{3+} 的作用机理进行了分析。

2 实 验

采用水热法制备样品荧光粉,以氧化铕(Eu_2O_3,99.99%)、氧化钆(Gd_2O_3,99.99%)、氧化铋(Bi_2O_3,99.99%)、碳酸钙($CaCO_3$,A. R.)、二水合钼酸铵($(NH_4)_2MoO_4 \cdot 2H_2O$,A. R.)和浓硝酸为原料。首先,按一定的化学计量比称取所需原料,在不断搅拌过程中将称量好的 Eu_2O_3、Gd_2O_3、Bi_2O_3 和 $CaCO_3$ 用稍过量的浓硝酸溶解并通过加热将过量的硝酸除去,将溶液用去离子水配制成 20 mL 无色透明的金属阳离子混合溶液;将称量好的 $(NH_4)_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 溶解于 20 mL 的去离子水中形成 MoO_4^{2-} 阴离子溶液;然后,在快速搅拌下将金属阳离子混合溶液缓慢滴入 MoO_4^{2-} 阴离子溶液中形成均匀的白色沉淀物;待反应完成后,继续搅拌溶液并用稀释后的氨水将溶液调节为中性(pH = 7);最后,将前驱体溶液移入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中于 160 ℃ 保温 12 h。反应结束后将反应釜取出并自然冷却到室温,经过离心、洗涤、干燥后得到最终样品。

采用丹东通达粉末多晶衍射仪 XRD(TD-3500X 型)测试样品的晶体结构,以 Cu-Kα 射线(λ = 0.154 18 nm)为辐射源,管电压为 35 kV,工作电流为 25 mA,扫描范围为 10° ~ 70°,扫描速度为 1.5(°)/min;采用美国 FEI 公司的扫描电子显微镜 SEM(Quanta 250 型)观察样品的表面形貌;采用日立公司的荧光分光光度计(F-7000 型)测试样品的荧光光谱,测试以 Xe 灯为激发光源,扫描速度为 240 nm/s,PMT 电压为 400 V。所有测试均在室温下完成。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 1 为水热法制备的 $CaGd_{1.85}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$ 和 $CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+},0.01Bi^{3+}$ 荧光粉

的 XRD 谱图。如图所示，两样品的衍射峰的数量和峰位基本一致，并均能与标准卡片 JCPDS（No. 77-2238）匹配，表明两样品的主相均为 $CaMoO_4$，具

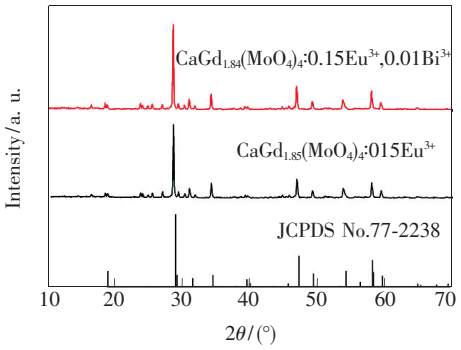

图 1　$CaGd_{1.85}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$ 和 $CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$，$0.01Bi^{3+}$荧光粉的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD patterns of $CaGd_{1.85}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$ and $CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$, $0.01Bi^{3+}$ phosphors

有体心四方白钨矿结构，属于 $I4_1/a(88)$空间群。15% Eu^{3+} 和 1% Bi^{3+}（摩尔分数）的相继掺杂对样品的晶体结构影响不大，分析其原因主要是：Gd^{3+}半径为 0.094 nm，Eu^{3+} 半径为 0.095 nm，Bi^{3+}半径为 0.103 nm，离子半径相差不大，适量 Eu^{3+}、Bi^{3+}进入样品基质晶格能很好地取代 Gd^{3+}的位置，从而没有明显新相的形成。

3.2　形貌分析

图 2 为水热法制备的 $CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$，$0.01Bi^{3+}$荧光粉在不同放大倍数下的 SEM 图。从图中可以看出，样品荧光粉的颗粒呈类八面体状，粒度比较均一，分散性良好，粒径在 3 ~ 5 μm 之间。八面体状是具有白钨矿结构的钼酸盐颗粒的典型形貌，这也进一步说明了 $CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$，$0.01Bi^{3+}$荧光粉是具有白钨矿结构的晶体粉末。

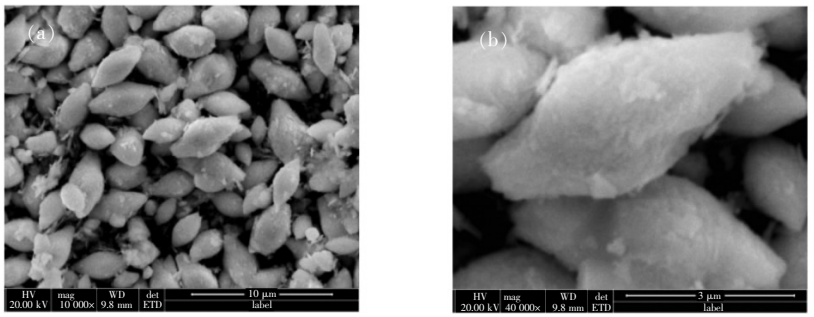

图 2　$CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$，$0.01Bi^{3+}$样品的 SEM 图。（a）10 000 ×；（b）40 000 ×。

Fig. 2　SEM images of $CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$, $0.01Bi^{3+}$ phosphors. （a）10 000 ×. （b）40 000 ×.

3.3　发光性能分析

图 3 给出了 $CaGd_{1.85}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$ 和 $CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$，$0.01Bi^{3+}$荧光粉在 617 nm 监控下的激发光谱图。从图中可以看出，样品的激发光谱主要由两部分构成：一部分是位于 200 ~ 350 nm 的激发宽带，该激发带是由于 O^{2-}-Eu^{3+} 和 O^{2-}-Mo^{6+} 的电荷迁移造成的。另一部分是位于 350 ~ 550 nm 的一系列激发峰，主要激发峰位于 382，396，422，466，538 nm，均是源于 Eu^{3+}的 4f-4f 禁戒跃迁，分别对应于 Eu^{3+}的$^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$、$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$、$^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$、$^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 和$^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 跃迁，其中，最强激发峰位于 396 nm，可与目前的近紫外 LED 芯片相匹配。分析图 3（a）和（b）可知，适量 Bi^{3+}的掺杂可以提高样品的激发强度，尤其可提高近紫外光区 396 nm 处的激发强度，说明 Bi^{3+}的掺杂能够改善 $CaGd_2(MoO_4)_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ 红色荧光粉的近紫外激发性能。

图 4 给出了 $CaGd_{2-x}(MoO_4)_4:xEu^{3+}$（$x = 0.01 \sim 2$）

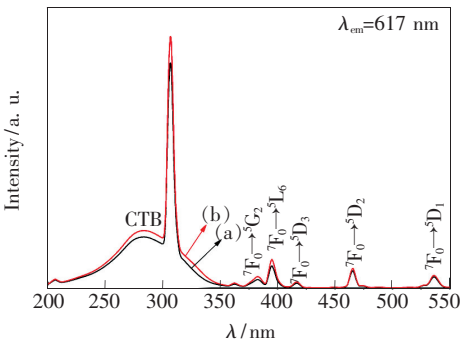

图 3　$CaGd_{1.85}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$（a）和 $CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$，$0.01Bi^{3+}$（b）荧光粉的激发光谱图（$\lambda$ = 617 nm）

Fig. 3　Excitation spectra of $CaGd_{1.85}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$ (a) and $CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+}$, $0.01Bi^{3+}$ (b) phosphors (λ = 617 nm)

荧光粉在 396 nm 监控下 617 nm 处的红光发射强度随 Eu^{3+} 掺杂浓度(x)的变化趋势图。近年来,对于 Eu^{3+} 掺杂的钼酸盐体系的荧光粉是否存在 Eu^{3+} 的浓度猝灭现象说法不一。Yan 等[14]报道了 Eu^{3+} 掺杂的钼酸盐体系的荧光粉中没有浓度猝灭现象,而 Yi 等[13]在 $LiGd_{1-x}(MoO_4)_2:xEu^{3+}$ 荧光粉中发现 Eu^{3+} 的最佳掺杂量为 $x=0.3$,当 $x>0.3$ 后会出现浓度猝灭。Xie 等[15]则报道了 $LiKGd_{2-x}(MoO_4)_4:xEu^{3+}$ 荧光粉中 Eu^{3+} 的最佳掺杂量为 $x=1.1$。从图中可以看出,在 $CaGd_{2-x}(MoO_4)_4:xEu^{3+}$ ($x=0.01\sim2$)荧光粉中,随着激活剂 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加,样品的发射强度增加,没有出现浓度猝灭现象,结果和 Yan 等报道的一致,但仍需在这方面做进一步研究。图 4 中插图给出了 $CaGd_{2-x}(MoO_4)_4:xEu^{3+}$ 样品在较低浓度 Eu^{3+} ($x=0.01,0.02,0.04,0.06,0.08,0.10,0.12,0.15,0.2$)掺杂时 617 nm 处的红光发射强度随 Eu^{3+} 掺杂浓度(x)的变化趋势。如图所示,虽然在 $CaGd_{2-x}(MoO_4)_4:xEu^{3+}$ ($x=0.02\sim2$)样品中没有明显的浓度猝灭现象,但是高浓度区域的发射增强效果明显低于低浓度区域,这主要是由于 Eu^{3+} 掺杂浓度过高会使得相邻的 Eu^{3+} 之间的能量传递变得频繁,从而增加了基质中的无辐射弛豫[15]。

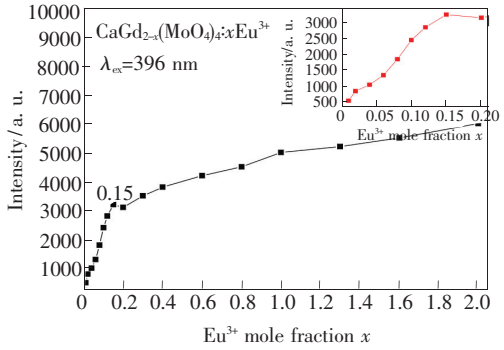

图 4 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数(x)对 $CaGd_{2-x}(MoO_4)_4:xEu^{3+}$ 荧光粉 617 nm 处发射强度的影响($\lambda=396$ nm)

Fig. 4 Dependence of peak intensity of 617 nm of $CaGd_{2-x}(MoO_4)_4:xEu^{3+}$ on the doping mole fraction of Eu^{3+} (x) ($\lambda=396$ nm)

图 5 给出了在 396 nm 近紫外光激发下 $CaGd_{1.85-y}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+},yBi^{3+}$ ($y=0,0.002,0.006,0.01,0.02,0.04$)荧光粉的发射光谱图,插图给出的是 Bi^{3+} 掺杂浓度(y)对样品最强发射峰的峰位和强度的影响。从主图可以看出,样品的发射光谱主要由位于 617 nm 和 593 nm 处的两个峰构成,它们分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 和 $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ 跃迁,前者属于电偶极跃迁,后者属于磁偶极跃迁[16]。由于发射强度 I_{617} 远远大于 I_{593},说明在该样品中电偶极跃迁占主导,Eu^{3+} 在荧光粉基质中取代的是非反演对称中心的位置,样品发射红光,且色纯度较高。从插图可知,不同浓度 Bi^{3+} 的掺杂对样品 617 nm 处发射峰的峰位影响不大。但随着 Bi^{3+} 掺杂浓度的增加,样品的发射强度先增加后减小,并在 $y=0.01$ 时达到最大值。当 $y>0.01$ 时,随着 Bi^{3+} 掺杂浓度的进一步增加,样品的发射强度开始降低。Bi^{3+} 的掺杂使得 $CaGd_2(MoO_4)_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ 荧光粉的红光发射强度增大,主要是因为 Bi^{3+} 能在基质中对 Eu^{3+} 起到敏化作用[17]。

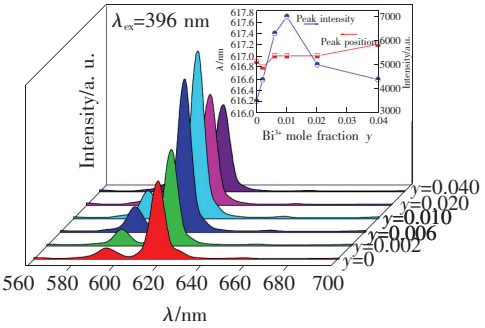

图 5 Bi^{3+} 掺杂摩尔分数(y)对 $CaGd_{1.85-y}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+},yBi^{3+}$ 荧光粉发射光谱的影响($\lambda=396$ nm)

Fig. 5 Effect of the doping mole fraction of Bi^{3+} (y) on the emission spectra of $CaGd_{1.85-y}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+},yBi^{3+}$ ($\lambda=396$ nm). Inset shows the dependence of intensity and position of the strongest emission peak on the doping mole fraction of Bi^{3+} (y).

稀土离子间的能量传递分为辐射传递和无辐射传递,由于稀土离子发射光谱主要为 f-f 能级跃迁而产生的线状光谱,光谱的发射强度和吸收强度都比较弱,辐射传递能量效率比较低,因此,稀土离子间的能量传递主要以无辐射传递为主。Dexter 理论[18]提出了稀土离子能级间发生交叉弛豫过程时的能量传递几率的计算方法,利用 Dexter 理论可以研究 Bi^{3+} 在基质中对 Eu^{3+} 起敏化作用的机理。为此,我们给出了如下方程:

$$\frac{I}{y}=K\left[1+\beta(y)^{Q/3}\right]^{-1}, \qquad (1)$$

式中 K 和 β 是由样品基质晶格和激发条件决定

的两个常数，I 是相对发射强度，y 是敏化剂的掺杂浓度。Q 是表征敏化剂作用类型的一个量，当 $Q=3$ 时，敏化剂作用类型为交换交互作用（Exchange interaction）；当 $Q=6$ 时，为电偶极间交互作用（Dipole-dipole interaction）；当 $Q=8$ 时，为电偶极-电四极交互作用（Dipole-quadrupole interaction）；当 $Q=10$ 时，为电四极间交互作用（Quadrupole-quadrupole interaction）[17]。将方程（1）整理后，可得到如下方程：

$$\lg\left(\frac{I}{y}\right)=C-\frac{Q}{3}\lg y\,(C=\lg K-\lg\beta),\quad(2)$$

图 6 是根据方程（2）得到的 $\lg(I/y)$ 与 $\lg y$ 的关系图。从图中可以看出，经线性拟合后的直线的斜率为 $-Q/3=-1.015$，进而可求得 $Q=3.045$。因此，由 Dexter 理论可知，Bi^{3+} 在基质中与 Eu^{3+} 之间的能量传递类型为交换交互作用（Exchange interaction）。

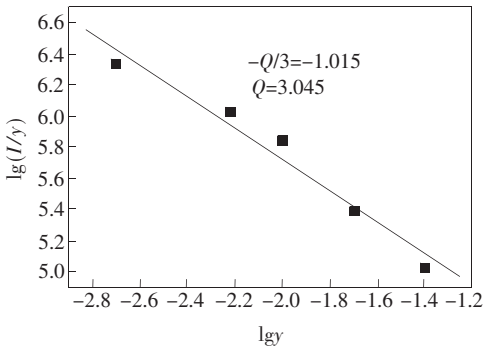

图 6　$CaGd_{1.85-y}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+},yBi^{3+}$ 荧光粉中 $\lg(I/y)$ 与 $\lg y$ 的关系图

Fig. 6　$\lg(I/y)$-$\lg y$ plot in $CaGd_{1.85-y}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+},yBi^{3+}$ phosphors

图 7 是经计算获得的在 396 nm 近紫外光激发下 $CaGd_{1.85-y}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+},yBi^{3+}$（$y=0$，0.01）样品的 CIE 1931 色度图。由图 5 的主图可知，随着 1% Bi^{3+} 的加入，样品荧光粉不仅发射峰强度增加明显，峰值增高，而且样品发射峰的半高宽也在减小，说明样品的发光色纯度变好。如图 7，经计算得到，样品 a 和 b 的色坐标分别为（0.654，0.345）和（0.665，0.358），而标准红色色坐标为 c（0.67，0.345），这也说明随着 1% Bi^{3+} 的加入，样品的红光发射强度和色纯度更好。因此，本实验通过水热法获得的 $CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+},0.01Bi^{3+}$ 荧光粉是一种发光性能较好的可被近紫外光有效激发的红色荧光粉。

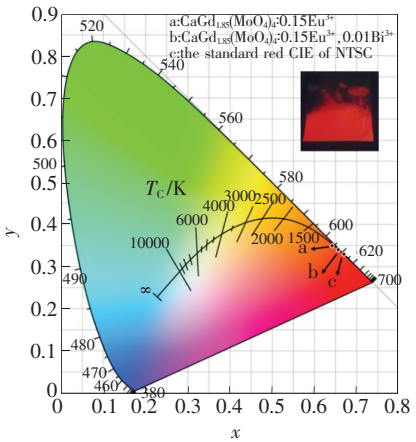

图 7　$CaGd_{1.85-y}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+},yBi^{3+}$（$y=0$，0.01）荧光粉的 CIE 1931 色度图

Fig. 7　CIE 1931 color coordinates of $CaGd_{1.85-y}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+},yBi^{3+}$（$y=0$，0.01）phosphors

4　结　　论

采用水热法制备了 $CaGd_{2-x-y}(MoO_4)_4:xEu^{3+},yBi^{3+}$（$x=0.01\sim2$；$y=0\sim0.04$）系列红色荧光粉。制备的样品均具有钼酸盐体心四方白钨矿结构，Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 能够被很好地掺杂进基质晶格中。样品颗粒呈类八面体状，粒度比较均一，分散性良好，粒径在 3～5 μm 之间。样品的最强激发峰和发射峰分别位于 396 nm 和 617 nm 处。研究中未发现 Eu^{3+} 的浓度猝灭现象。Bi^{3+} 的掺杂能对 Eu^{3+} 起敏化作用，能显著提高样品的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 红光发射强度和色纯度，其最佳掺杂量为 $y=0.01$，其作用机理为交换交互作用。所制备的 $CaGd_{1.84}(MoO_4)_4:0.15Eu^{3+},0.01Bi^{3+}$ 荧光粉是一种发光性能较好的可被近紫外光有效激发的红色荧光粉。

参　考　文　献：

[1] LIU Y, ZUO L Q, LI J Y. Hydrothermal synthesis and multicolor luminescence properties of Dy^{3+}/Eu^{3+} co-doped $KLa(MoO_4)_2$ phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42(6): 7781-7786.

[2] WANG T M, NONG R, GAO Y, *et al.*. Coating synthesis and enhanced photoluminescence of NaCl@$LiLa(MoO_4)_2$:

Eu^{3+}[J]. *Mater. Lett.*, 2017, 208(12):77-81.

[3] CHO Y S, HUH U D. Fine-tuning the emission color of a transparent suspension of $SrMoO_4$: Eu^{3+}, Tb^{3+} nanophosphors [J]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2015, 36(1):282-286.

[4] LI Y T, LIU X H. Photoluminescence properties and energy transfer of $KY_{1-x}Ln_x(MoO_4)_2$ ($Ln = Sm^{3+}, Eu^{3+}$) red phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2014, 151(7):52-56.

[5] ZUO H Q, LIU Y L, LI J Y, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of Eu^{3+}-doped $KLa(MoO_4)_2$ red-emitting phosphor [J]. *Superlatt. Microstruct.*, 2015, 85(9):672-679.

[6] 关荣锋, 孙倩, 李勤勤, 等. $CaMoO_4$: Eu^{3+}, Bi^{3+}, Li^+红色荧光粉的共沉淀制备与表征 [J]. 发光学报, 2013, 34(8):1000-1005.
GUAN R F, SUN Q, LI Q Q, *et al.*. Co-precipitation synthesis and characterization of $CaMoO_4$: Eu^{3+}, Bi^{3+}, Li^+ red phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(8):1000-1005. (in Chinese)

[7] 吴冬妮, 崔瑞瑞, 龚新勇, 等. 新型红色荧光粉 $NaLa_{0.7}(MoO_4)_{2-x}(WO_4)_x$: $0.3Eu^{3+}$的制备及发光性质研究 [J]. 发光学报, 2016, 37(3):274-279.
WU D N, CUI R R, GONG X Y, *et al.*. Synthesis and photoluminescence properties of $NaLa_{0.7}(MoO_4)_{2-x}(WO_4)_x$: $0.3Eu^{3+}$ novel red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(3):274-279. (in Chinese)

[8] 张清侠, 龙丹丹, 张帆, 等. Bi^{3+}掺杂对 $CaMoO_4$: Eu^{3+}荧光粉发光性质的影响 [J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(7):1758-1762.
ZHANG Q X, LONG D D, ZHANG F, *et al.*. The influence of Bi^{3+} on $CaMoO_4$: Eu^{3+} phosphor [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2013, 33(7):1758-1762. (in Chinese)

[9] WANG Y Z, LIN C X, ZHENG H, *et al.*. Fluorescent and chromatic properties of visible-emitting phosphor $KLa(MoO_4)_2$: Sm^{3+} [J]. *J. Alloys Compd.*, 2013, 559(5):123-128.

[10] YANG Z P, DONG H Y, LIU P F, *et al.*. Photoluminescence properties of Sm^{3+}-doped $LiY(MoO_4)_2$ red phosphors [J]. *J. Rare Earth*, 2014, 32(5):404-408.

[11] WU Z L, ZHANG Y Q, CHEN B J. Energy transfer in $KLa(MoO_4)_2$: Sm^{3+}, Eu^{3+} phosphors [J]. *Rare Met. Mater. Eng.*, 2015, 44(10):2476-2480.

[12] GUO C F, WANG S T, CHEN T, *et al.*. Preparation of phosphors $AEu(MoO_4)_2$ (A = Li, Na, K and Ag) by sol-gel method [J]. *Appl. Phys.* A, 2009, 94:365-371.

[13] YI L H, HE X P, ZHOU L Y, *et al.*. A potential red phosphor $LiGd(MoO_4)_2$: Eu^{3+} for light-emitting diode application [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(6):1113-1117.

[14] YAN S X, ZHANG J H, ZHANG X, *et al.*. Enhanced red emissionin $CaMoO_4$: Bi^{3+}, Eu^{3+} [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2007, 111(35):13256-13260.

[15] XIE A, YUAN X M, WANG F X. A potential red-emitting phosphorsscheelite-like triple molybdates $LiKGd_2(MoO_4)_4$: Eu^{3+} for white light emitting diode applications [J]. *Sci. China Technol. Sci.*, 2011, 54(1):70-75.

[16] JIN Y P, KYOO S S, HYUN K Y. Synthesis and photoluminescence properties of $CaGd_2(MoO_4)_4$: Eu^{3+} red phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42:5737-5742.

[17] ZUO H Q, LIU Y, LI J Y. Enhancement of red emission in $KLa(MoO_4)_2$: Eu^{3+}, Bi^{3+} phosphor for WLEDs [J]. *Ceram. Int.*, 2015, 41:14834-14838.

[18] LUO M, SUN T Y, WANG J H, *et al.*. Synthesis of carboxyl-capped and bright YVO_4: Eu, Bi nanoparticles and their application in immunochromatographic test strip assay [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2013, 48:4454-4459.

蒲勇(1987 -),男,重庆永川人,硕士,实验师,2013 年于四川大学获得硕士学位,主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail: puyong1216@163.com

韩涛(1979 -),男,河南南阳人,博士,教授,2013 年于四川大学获得博士学位,主要从事光电材料与器件的研究。
E-mail: danbaiht@126.com