

文章编号: 1000-7032(2019)06-0725-10

## 基质组成变化及电荷补偿对 $\text{NaM}_4(\text{VO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}$ ) 荧光性能的调控

杨国辉, 陈 凯, 王小军, 梁利芳\*, 蒙丽丽\*, 张丽霞

(南宁师范大学 化学与材料学院, 广西 南宁 530001)

**摘要:** 利用高温固相法制备  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  ( $x=0\sim 2$ )、 $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  ( $y=0\sim 0.19$ )、 $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+},yX^-$  ( $X=\text{Cl},\text{F}$ ) 和  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-2y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+},yM^+$  ( $M=\text{Li},\text{Na},\text{K}$ ) 系列荧光粉,采用 X 射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜和荧光分光光度计对样品进行了结构和性能表征。探讨基质结构变化和  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等阴阳离子的电荷补偿作用对  $\text{VO}_4^{3-}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  发光性能的影响以及能量传递机理。研究表明立方相  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  比四方相  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  更能被紫外光有效激发,同时发射基质的蓝绿光和铕离子的红光,且  $\text{VO}_4^{3-}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递效率达到 42.21%。电荷补偿剂能显著提高  $\text{Eu}^{3+}$  的发射强度,同时基质发光强度减弱表明电荷补偿剂增强了基质与激活剂离子间的能量传递。通过控制合成条件可以得到单一基质白光发射荧光粉。

**关键词:** 钒酸盐基质; 基质发光;  $\text{Eu}^{3+}$  发光; 电荷补偿; 单一基质白光发射

中图分类号: O482.31; O614

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20194006.0725

## Controlling Emissions of $\text{NaM}_4(\text{VO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}$ ) Phosphor by Adjusting Base Composition and Charge Compensation

YANG Guo-hui, CHEN Kai, WANG Xiao-jun, LIANG Li-fang\*, MENG Li-li\*, ZHANG Li-xia

(College of Chemistry and Materials, Nanning Normal University, Nanning 530001, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: 13607811964@163.com; mll\_0001@163.com

**Abstract:**  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  ( $x=0\sim 2$ ),  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  ( $y=0\sim 0.19$ ),  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+},yX^-$  ( $X=\text{Cl},\text{F}$ ) and  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-2y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+},yM^+$  ( $M=\text{Li},\text{Na},\text{K}$ ) phosphors have been synthesized by high temperature solid phase method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence spectra were utilized to characterize the samples. The results show that the  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  cubic phase phosphor can be effectively excited by UV light, and emit the blue green light of vanadate ions and the red light of europium ions simultaneously. The effect on the luminescence properties of  $\text{VO}_4^{3-}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  by adjusting matrix composition and charge compensation by  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  ions, the energy transfer from  $\text{VO}_4^{3-}$  to  $\text{Eu}^{3+}$ , and the energy transfer mechanism have been discussed. Charge compensators can increase the emission intensity of  $\text{Eu}^{3+}$  and decrease the luminescence intensity of the substrate significantly, indicating that the charge compensators enhance the energy transfer between the substrate and activator ions. The emission intensities of the blue green and red light can be controlling, and a single base white light phosphor was obtained.

收稿日期: 2018-07-09; 修订日期: 2018-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(21161004,51762008)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21161004,51762008)

**Key words:** vanadate matrix; luminescence of the matrix; luminescence of the  $\text{Eu}^{3+}$ ; charge compensation; single phase white light

## 1 引 言

稀土掺杂荧光粉广泛应用于白光 LED 中。与传统照明技术相比,白光 LED 具有低能耗、寿命长、体积小、无污染和发光效率高等优点,被称为第四代照明光源<sup>[1-2]</sup>。单一基质白光的合成可以通过两种途径,一是基质发光和激活离子发光的加和,二是两种或多种激活离子发光的加和。常见的自激活荧光粉包括部分的钨酸盐、钼酸盐和钒酸盐体系,这一类荧光粉在紫外光激发下有着很强的蓝绿光发射,因而可以用作蓝光发射的荧光粉;此外添加具有红光发射的  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  就有可能得到白光发射的荧光粉。虽然在基质中掺杂具有红蓝、红绿、黄蓝等颜色发射的激活剂离子在紫外光激发下有可能得到单一基质白光发射的激活剂离子,但多种离子之间存在能量传递、竞争就有可能导致发光强度减弱,而自激活的基质便可有效减少掺杂离子数量,其中对于钒酸盐体系研究较多。在众多的钒酸盐体系中,根据自身的结构特点不同,在激发光作用下,有的钒酸盐基质具有很强的蓝绿光发射,而有的尽管自身不发光,但能够将吸收的能量传递给掺杂的激活剂离子,这种特点使得钒酸盐成为发光材料研究领域的一个热点<sup>[3-7]</sup>。近年来,对于  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  和  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  荧光粉有不少研究,例如 Liang<sup>[8]</sup> 通过高温固相法合成了  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}$  荧光粉,通过改变  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度,发光颜色可以从绿光调控到白光,显色指数由 55 增加到 83; Kim<sup>[9]</sup> 通过燃烧法合成一系列以  $\text{Eu}^{3+}$  为变量的荧光粉,增加  $\text{Eu}^{3+}$  浓度能够显著增大样品的发光强度,当掺杂量  $x=0.15$  时有最强发光,进一步增加掺杂浓度样品出现浓度猝灭; Dhobale<sup>[10]</sup> 制备了 Dy 和 Sm 共掺的  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3:\text{Dy},\text{Sm}$  荧光粉,该荧光粉在紫外光激发下能得到近白光发射; Setlur<sup>[11]</sup> 也研究了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  基质所得样品的荧光性能,在紫外光激发下同样具有白光发射和良好的亮度及显色指数。对于  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  基质的研究较少,主要有 Nie<sup>[12]</sup> 通过高温固相反应合成了  $\text{Na}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Mg}_{4-4x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3$  ( $x=0\sim 0.05$ ) 新型自激活荧光粉,该荧光粉在紫

外光下呈现很宽的发射接近于白光颜色区域,通过阳离子替换荧光粉的发光颜色和热稳定性得到很大提高。

基于  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  在空气中的稳定性且能够自激活,本文将其选为基质,利用  $\text{Ca}^{2+}$  部分掺杂取代  $\text{Mg}^{2+}$ ,研究由此造成的基质结构变化及其  $\text{VO}_4^{3-}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  发光性能,探讨能量传递机理以及  $\text{Li}^+,\text{Na}^+,\text{K}^+,\text{F}^-$  和  $\text{Cl}^-$  等阴阳离子的电荷补偿作用对基质发光和  $\text{Eu}^{3+}$  发光性能的影响,最终目的是合成单一基质的白光发射荧光粉。

## 2 实 验

根据  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  ( $x=0\sim 2$ )、 $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  ( $y=0\sim 0.19$ )、 $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+},y\text{X}^-$  ( $\text{X}=\text{Cl},\text{F}$ ) 和  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-2y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+},y\text{M}^+$  ( $\text{M}=\text{Li},\text{Na},\text{K}$ ) 的化学计量比,准确称取分析纯试剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,将反应原料放置于玛瑙研钵中研磨半小时,然后装入刚玉坩埚并置于马弗炉中,在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  条件下保温 6 h,随炉冷却至室温,取出研磨即得到样品。

采用德国布鲁克公司生产的 Bruker D8 X 射线粉末衍射仪测试样品的物相,铜靶 ( $\text{K}\alpha$  射线,  $\lambda=1.5418\text{ nm}$ ),管电压 40 kV,管电流 25 mA,扫描速度  $8(^\circ)/\text{min}$ ,扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ ,步宽为  $0.02^\circ$ 。采用日立 F-4600 型荧光光谱仪测试样品的荧光性能,激发光源为 150 W 氙灯,扫描范围 220~730 nm,滤波片 400 nm。采用德国蔡司 ZEISS-EVO18 扫描电子显微镜 (SEM) 分析样品的形貌,加速电压 10.0 kV,分辨率  $2\text{ }\mu\text{m}$ ,放大倍数 5 000。

## 3 结果与讨论

图 1(a) 为所合成样品  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  ( $x=0\sim 2$ ) 的 XRD 谱。当  $x<0.4$  时,样品的衍射峰与标准卡片 PDF #44-0470 吻合,得到  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  相;当  $x>1.6$  时,样品的衍射峰与标准卡片 PDF #51-1556 吻合,形成  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  相;而当  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂量  $x$  介于 0.4 和 1.6 之间时,所

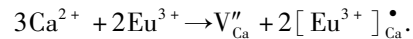
合成样品为二者的混合相。 $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  是四方晶系结构,  $I-42d$  空间群, 晶胞参数  $a = b = 0.6886 \text{ nm}$ ,  $c = 1.9253 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $z = 4$ 。由  $\text{MgO}_6$  八面体与  $\text{VO}_4$  四面体基团共享边角构成晶体的基本网络骨架,  $\text{Na}^+$  位于网络的空腔, 掺杂其中的  $\text{Eu}^{3+}$  占据  $\text{Mg}^{2+}$  的八面体格位<sup>[12]</sup>。 $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  为立方石榴石型结构, 空间群为  $Ia-3d$ , 晶胞参数  $a = 1.2455 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $z = 8$ 。在  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  晶体结构中,  $(\text{Ca}/\text{Na})\text{O}_8$  为十二面体,  $\text{VO}_4$  四面体通过角与  $\text{MgO}_6$  八面体进行连接, 掺杂的  $\text{Eu}^{3+}$  占据  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  的格位<sup>[13-14]</sup>。用  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  基质中的  $\text{Mg}^{2+}$ , 在一定的掺杂浓度范围 ( $x > 1.6$ ) 能够有效地形成  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  相的固溶体。此外, 少量掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  不影响基质的晶体结构。

为了进一步探讨晶体结构的变化, 对  $2\theta = 31.5^\circ \sim 32.5^\circ$  范围的衍射峰 (420) 位置及其半峰宽进行了分析。图 1(b) 显示, 当  $x = 0$  时, 在  $2\theta = 31.5^\circ \sim 32.5^\circ$  范围有两组衍射峰, 左边衍射峰 (204) 明显强于右边 (420), 而随着  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂量的增加, 左边衍射峰减弱, 右边衍射峰增强, 当

$x > 1.6$  时左边衍射峰基本消失, 此时样品以  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  物相为主。随着  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂量的增加, 衍射峰 (420) 半峰宽呈现出先增大后减小的现象, 表明晶胞体积先减小后增大 (图 1(c)), 与此同时总体来看右边衍射峰的  $2\theta$  先增大后变小 (图 1(d))。

图 2 是  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  在  $x = 1.6, 1.2, 0$  时的 SEM 图像, 从对图 1 的分析可知,  $x = 1.6, 1.2, 0$  时, 样品对应的物相分别为  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  立方相、混合相和  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  四方相, 但样品颗粒形貌没有明显的区别, 晶粒形貌均不规则, 大小不一, 粒径都在  $3 \mu\text{m}$  以下。

在  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  体系中掺杂的少量  $\text{Eu}^{3+}$  会取代二价的  $\text{Ca}^{2+}$ , 因不等价取代会在基质中形成  $\text{Ca}^{2+}$  空位从而保持电荷平衡:



在  $339 \text{ nm}$  光激发下,  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱几乎覆盖从  $400 \text{ nm}$  到  $750 \text{ nm}$  的可见光区域 (图 3(a))。对应  $400 \sim 580 \text{ nm}$  (蓝绿光区域) 范围的宽峰归属于基质发光, 源自  $\text{V}^{5+}$  的  ${}^3\text{T}_2 \rightarrow {}^1\text{A}_1$  和  ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^1\text{A}_1$  跃迁<sup>[9]</sup>, 发射主峰位

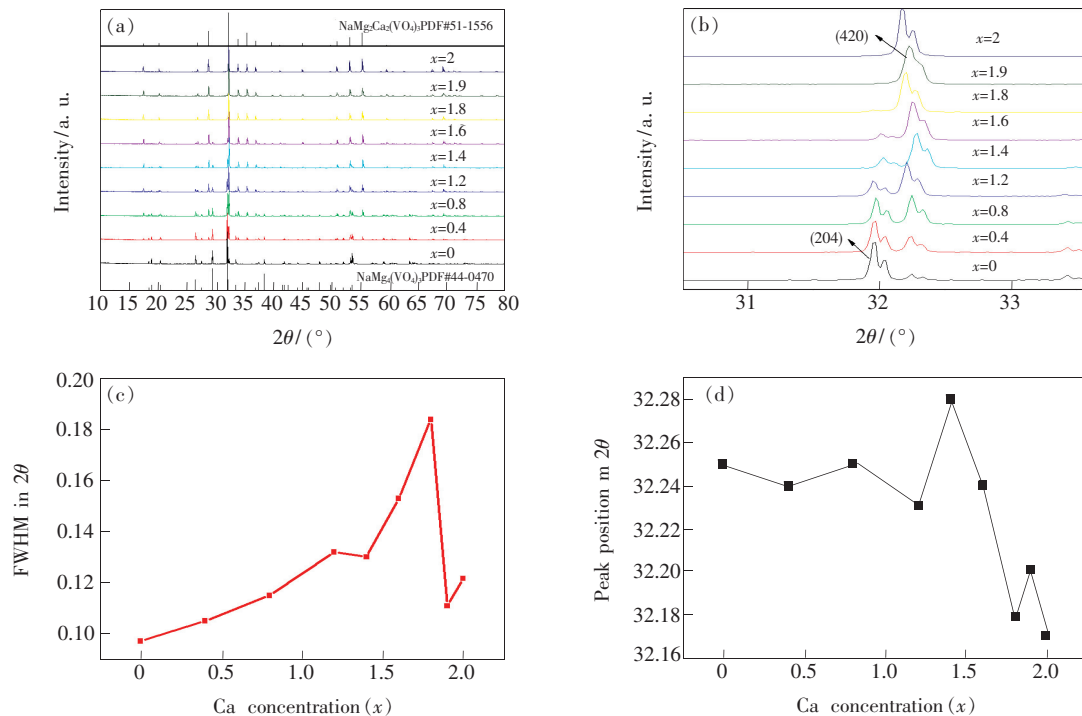


图 1 (a) 样品  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  的 XRD 谱; (b)  $2\theta = 31.5^\circ \sim 32.5^\circ$  范围的衍射峰放大图; (c) 衍射峰 (420) 半峰宽随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度变化关系; (d) 衍射峰位 (420) 随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度变化关系。

Fig. 1 (a) XRD spectra of  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$ . (b) Diffraction peak of  $2\theta = 31.5^\circ - 32.5^\circ$ . (c) Relationship between the half-peak width of the diffraction peak (420) and the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$ . (d) Relationship between the position of diffraction peak (420) and the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$ .

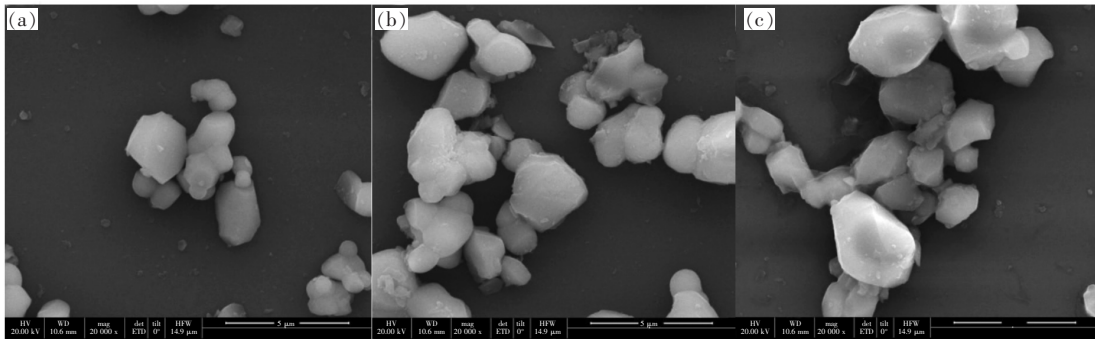


图 2 样品  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  的 SEM 图像。(a)  $x=1.6$ ; (b)  $x=1.2$ ; (c)  $x=0$ 。

Fig. 2 SEM image of  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $x=1.6$ . (b)  $x=1.2$ . (c)  $x=0$ .

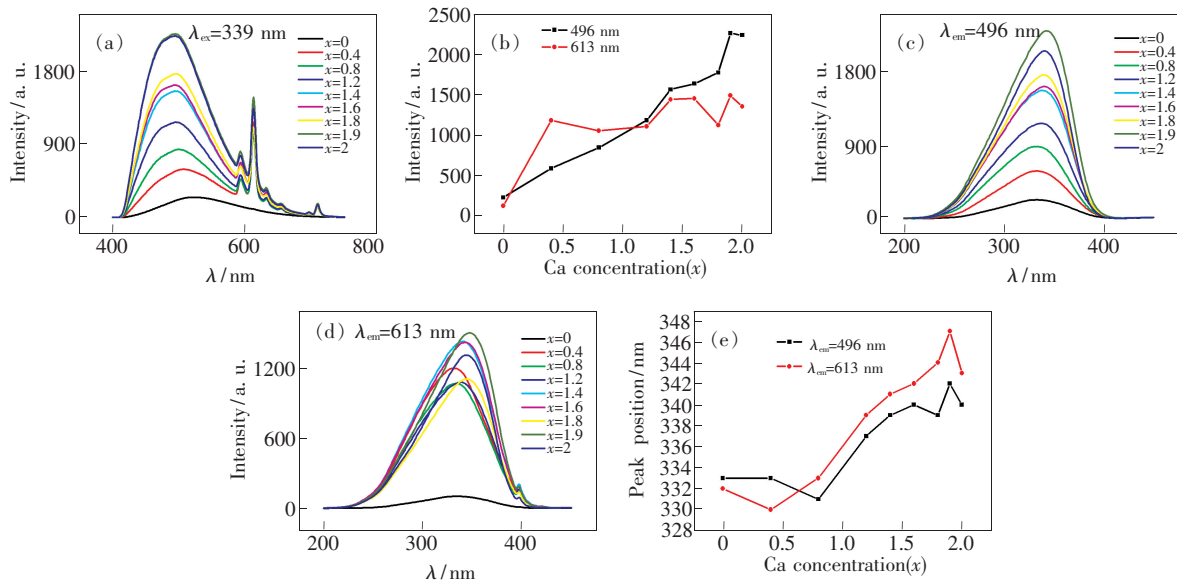


图 3  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$ : (a) 发射光谱; (b) 496 nm 和 613 nm 峰发射强度与  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂浓度的关系; (c, d) 激发光谱; (e) 激发峰位随  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂浓度的关系。

Fig. 3  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$ : (a) emission spectrum, (b) relationship between emission intensity of 496 and 613 nm peaks and  $\text{Ca}^{2+}$  doping concentration, (c, d) excitation spectrum, (e) relationship between excitation peak position and  $\text{Ca}^{2+}$  doping concentration.

于 500 nm 附近。在 593, 613, 655, 710 nm 处的发射分别归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_3$  和  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_4$  能级跃迁。当掺杂量  $x=0$  时我们在图中仅观察到宽峰并没有观察到  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射峰, 可能原因是  $\text{Eu}^{3+}$  的量过少并没有进入到  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  基质。当  $\text{Ca}^{2+}$  的掺杂浓度  $x$  逐渐增大时, 样品的结构由  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  四方相经混合相再到  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  立方相。由图 3(b) 可知, 对于四方相  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  样品, 不管是基质还是  $\text{Eu}^{3+}$ , 发光强度均很弱, 而当样品中出现  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  立方相后, 基质的蓝光发射和  $\text{Eu}^{3+}$  的红光发射整体随  $\text{Ca}^{2+}$  的掺杂浓度增强, 当  $x=1.9$  时基质的发射最

强。说明立方相  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  比四方相  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  更适合做发光基质材料。随着  $\text{Ca}^{2+}$  逐渐取代  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  新相形成, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  的半径 ( $r=0.099\text{ nm}$ , CN 为 8) 大于  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r=0.072\text{ nm}$ , CN 为 6)<sup>[9,12-13]</sup>, 取代后晶体体积增大,  $\text{VO}_4$  四面体基团的距离逐渐变长,  $\text{VO}_4^{3-}$  自发猝灭效应减弱从而发光不断增强。此外, 基质发射峰位也随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加出现蓝移, 由 515 nm ( $x=0$ ) 移动到 496 nm ( $x=2$ ), 这是由于  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  使晶体的微观结构发生改变所致。与此同时, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  的掺杂浓度增大,  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  的发光颜色由黄绿向蓝白移动, 整体为冷色调。

图 3(c) 为 496 nm 检测波长下样品的激发光

谱, 激发峰在 200 ~ 400 nm 范围呈现一个强的宽带吸收, 宽带最强峰位于 339 nm 附近, 归属于  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$  和  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  电荷迁移吸收的叠加, 主要为  $\text{VO}_4^{3-}$  的  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_{2,3}$  跃迁吸收。检测波长为 613 nm 时(图 3(d)), 激发光谱除了在 327 nm 附近有一强宽带吸收外, 在 380 ~ 400 nm 的区域有一些很弱的窄峰, 宽峰归属于  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$  和  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  电荷迁移吸收的叠加, 窄峰归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的 f-f 电子跃迁吸收, 主要有 386 nm 的  ${}^5\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$  跃迁和 397 nm 的  ${}^5\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  跃迁。 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$  和  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  电荷迁移吸收的叠加使  $\text{VO}_4^{3-}$  向  $\text{Eu}^{3+}$  的能量传递成为可能。随着  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂浓度的增大, 200 ~ 400 nm 范围的激发峰整体增强(图 3(c)、(d)), 且激发峰位出现红移趋势(图 3(e))。电荷迁移吸收的峰位与  $\text{Eu}^{3+}$  的共价键和配位键的多少有关<sup>[9]</sup>, 在  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  体系中尤其与钒酸根结构的变化有关, 因为钒酸根的电荷迁移是主要的因素。在  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  晶体结构中,  $\text{Eu}^{3+}$  占据  $\text{Mg}^{2+}$  的八面体格位<sup>[12]</sup>。而在  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  晶体结构中,  $\text{Eu}^{3+}$  占据  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  的十二面体格位<sup>[13-14]</sup>。在  $\text{NaMg}_{4-x}(\text{VO}_4)_3$  基质中, 当半径较大的  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  并占据其格位时, 晶胞增大, 且 Ca 的电负性(1.00) 小于 Mg(1.31), 当  $\text{Ca}^{2+}$  对  $\text{VO}_4^{3-}$  周围  $\text{O}^{2-}$  的电子吸引力减弱,  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}-\text{V}^{5+}$  键变短,  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$  和  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  电荷迁移所需能量减少, 激发峰红移<sup>[15-17]</sup>。而当出现  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  物相时, 结构的变化也增强了  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}-\text{V}^{5+}$  键能, 激发峰进一步红移。

对图 3 的分析表明, 在紫外光激发下,  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  的基质蓝绿光发射整体强于  $\text{Eu}^{3+}$  的红光发射, 必须增强  $\text{Eu}^{3+}$  的红光发射才有可能获得白光。以基质蓝绿光发射最强的  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  体系为研究对象, 探讨  $\text{Eu}^{3+}$  浓度变化对荧光性能的影响。图 4(a) 显示  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  样品在 339 nm 光激发下的发射光谱, 随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的升高, 在 400 ~ 580 nm 范围的基质发射强度逐渐减弱且发射峰位向短波移动, 而在 480 ~ 720 nm 范围的钕离子发射随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度呈增强趋势, 当  $y = 0.133$  时达到最强(图 4(b))。由此可知  $\text{VO}_4^{3-}$  将能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$ , 这是由于

$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$  和  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  电荷迁移吸收叠加引起的结果。基质的发射与  $\text{VO}_4^{3-}$  四面体的变形程度有关<sup>[9]</sup>, 文献<sup>[15]</sup>报道引入更大半径的离子会使基质的晶格扩大, V—O 键平均键长增加, 晶场增强,  $\text{VO}_4^{3-}$  电荷迁移能量更高, 最强发射峰位

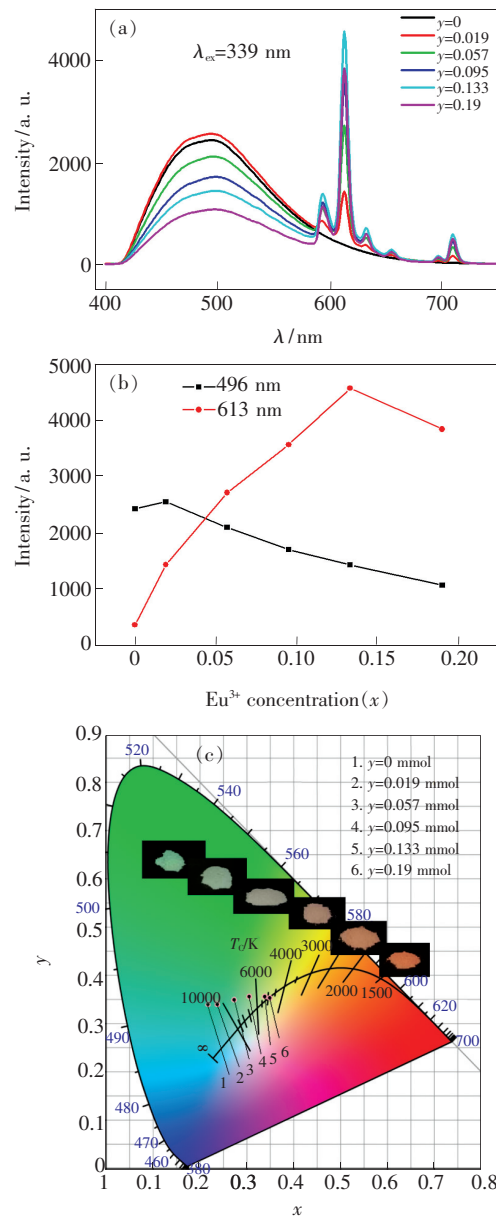


图 4  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  ( $y = 0 \sim 0.19$ ): (a) 发射光谱; (b) 496 nm 和 613 nm 峰发射强度随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的变化关系; (c) 发射光谱对应的 CIE 色坐标。  $\lambda_{\text{ex}} = 339 \text{ nm}$ 。

Fig. 4  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  ( $y = 0 \sim 0.19$ ): (a) emission spectra, (b) relationship between emission intensity of 496 and 613 nm peaks and  $\text{Eu}^{3+}$  doping concentration, (c) CIE color coordinates corresponding to emission spectra.  $\lambda_{\text{ex}} = 339 \text{ nm}$ .

相比掺杂小半径离子的发射峰发生红移。在  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  立方相结构中,  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}$  并占据其格位, 由于  $\text{Eu}^{3+}$  的半径 ( $r = 0.095 \text{ nm}$ , CN 为 8) 小于  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0.099 \text{ nm}$ , CN 为 8)<sup>[13,9]</sup>,  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}$  使 V—O 键变短, 晶体场减弱, 基质的发射峰位出现蓝移。图 4(c) 显示了在 339 nm 光激发下  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  的 CIE 色坐标, 控制  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度可以调整蓝绿光和红光的强度比,  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  的色坐标从  $y = 0$  时的 (0.217 2, 0.339 4) 移动到  $y = 0.19$  时的 (0.349, 0.353 3), 由蓝白光区域到达白光区域, 得到单一基质的近白光荧光粉。

由于  $\text{VO}_4^{3-}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  的激发光谱存在重叠, 使两者之间的能量交换成为可能。表述能量传递效率公式为  $\eta = 1 - I_1/I_2$ <sup>[18-19]</sup>, 其中  $\eta$  是  $\text{VO}_4^{3-}$  向  $\text{Eu}^{3+}$  进行能量传递的效率,  $I_1$  和  $I_2$  分别是有无激活剂  $\text{Eu}^{3+}$  离子时  $\text{VO}_4^{3-}$  的发光强度。随着  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的增加,  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射不断增强, 但  $\text{VO}_4^{3-}$  的发光强度不断减弱, 表明两者进行了能量传递, 当  $y = 0.133$  时能量传递效率  $\eta$  为 42.21%, 表明该荧光粉在 339 nm 光激发下  $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递是有效的。当  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度  $y > 0.133$  时,  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度开始减弱, 表明  $\text{Eu}^{3+}$  之间发生了浓度猝灭。可以利用浓度猝灭来研究能量传递的机理, 一般来说共振能量转移机制由多极电荷相互作用和交换相互作用构成。相互交换作用公式<sup>[20]</sup>如下:

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

$N$  为  $\text{Eu}^{3+}$  所占据格位的配位数 (CN 为 8),  $X_c$  是猝灭时激活离子  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度 ( $y = 0.133$ ), 通过 Jade 软件拟合得晶胞体积  $V (V = 1.917 09 \text{ nm}^3)$ , 代入公式计算得  $R_c = 1.579 \text{ nm}$ 。当  $R_c > 0.4 \text{ nm}$  时  $\text{VO}_4^{3-}$  自身的能量辐射占主导, 当  $R_c < 0.4 \text{ nm}$  时  $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递为相互交换作用。由于  $R_c = 1.579 \text{ nm}$  远大于  $0.4 \text{ nm}$ ,  $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递为多极电偶相互作用机制。发光中心的浓度猝灭是由于激活离子在无机材料中的电多极或磁偶极之间的相互作用<sup>[5]</sup>。激活离子之间的相互作用机制可以利用  $\lg(I/y) = C - (\theta/3) \lg y$  关系来证实<sup>[20]</sup>, 其中  $I$  为 339 nm 激发下的发光

强度,  $y$  为激活离子浓度,  $C$  是常数,  $\theta$  代表猝灭类型系数, 可取 6, 8, 10。其中 6 代表电偶极相互作用, 8 代表偶极-四极相互作用, 10 代表四极-四极相互作用。斜率为  $\theta/3$ , 由图 5 可知斜率为  $-1.991 2$ , 经计算  $\theta$  为 5.97, 近似为 6, 说明铕离子之间的能量传递机制是偶极-偶极相互作用。

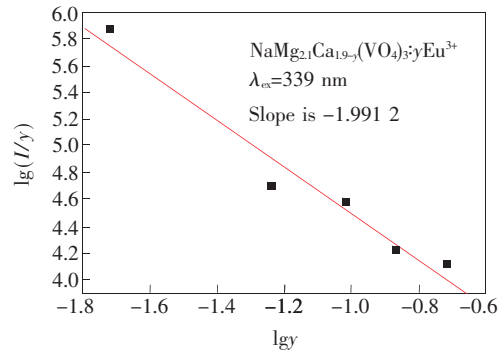


图 5  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  的  $\lg y - \lg(I/y)$  关系图  
Fig. 5  $\lg y - \lg(I/y)$  diagram of  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$

在  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  体系中, 由于  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  所带的电荷不相等,  $\text{Eu}^{3+}$  取代与  $\text{Ca}^{2+}$  会造成电荷不平衡, 进而可能影响材料的发光性能。为了保持材料的电中性, 在掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  同时引入相关的阴阳离子如  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ , 以平衡多余的电荷, 改善材料的发光性能。利用 Jade 软件拟合得到掺杂电荷补偿剂 ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Li}^+$ ) 与未掺杂样品的晶胞参数如表 1, 从表中可以发现总体来看掺杂电荷补偿剂 ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Li}^+$ ) 相比未掺杂样品的晶胞参数变化很大, 掺杂  $\text{Li}^+$  后样品晶胞参数减小更严重,  $\text{F}^-$  次之, 这种现象表明电荷补偿剂 ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Li}^+$ ) 进入到了基质晶格中。

以  $\text{F}^-$  为电荷补偿剂, 探讨在电荷补偿条件下  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-z}(\text{VO}_4)_3:z\text{Eu}^{3+}, z\text{F}^-$  的发光性能。由图 6(a)、(c) 可知, 进行电荷补偿后  $\text{Eu}^{3+}$  的发射峰持续增强, 没有发生猝灭, 对应的  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-z}(\text{VO}_4)_3:z\text{Eu}^{3+}, z\text{F}^-$  的色坐标进一步向白光区域移动, 由蓝白光区域到达白光区域 (图 6(d))。在 496 nm 光检测下, 339 nm 附近的激发峰先增强后减弱, 当掺杂量  $z = 0.019$  时激发峰有最强吸收, 峰形随掺杂浓度增加出现红移现象 (图 6(b))。

当以  $\text{Li}^+$  为电荷补偿剂时, 在 339 nm 光激发下, 样品的基质发射强度随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度增加而

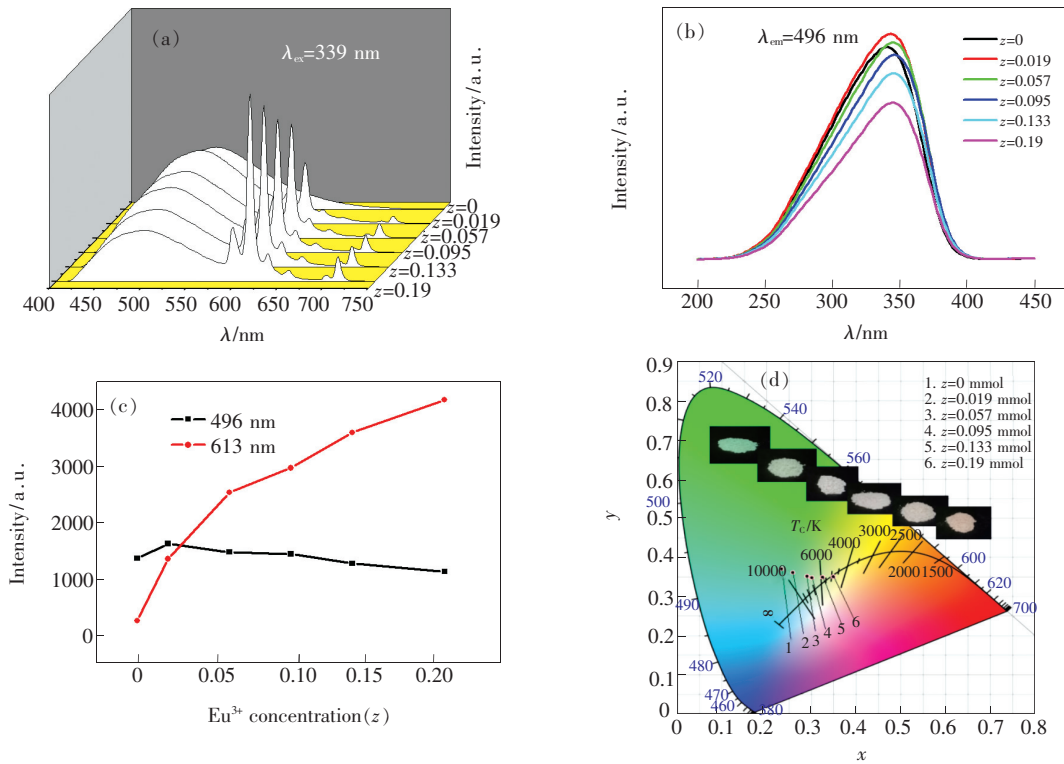


图 6  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-z}(\text{VO}_4)_3:z\text{Eu}^{3+}, z\text{F}^-$ : (a) 发射光谱; (b) 激发光谱; (c) 496 nm 和 613 nm 峰发射强度随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的变化关系; (d) 发射光谱对应的 CIE 色坐标图 ( $\lambda = 339 \text{ nm}$ )。

Fig. 6  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-z}(\text{VO}_4)_3:z\text{Eu}^{3+}, z\text{F}^-$ : (a) emission spectra, (b) excitation spectra, (c) relationship between emission intensity of 496 and 613 nm peaks and  $\text{Eu}^{3+}$  doping concentration, (d) CIE color coordinate diagram corresponding to emission spectra ( $\lambda = 339 \text{ nm}$ ).

表 1 掺杂电荷补偿剂 (F, Cl) 与未掺杂样品的晶胞参数

Fig. 1 Cell parameters of doped charge compensators (F, Cl) and undoped samples

无电荷补偿剂		$\text{F}^-$		$\text{Li}^+$	
$y$	$a = b = c/\text{nm}$	$z$	$a = b = c/\text{nm}$	$w$	$a = b = c/\text{nm}$
0	12.435 0	0	12.442 0	0	12.455 3
0.019	12.337 3	0.019	12.368 2	0.019	12.336 2
0.057	12.357 2	0.057	12.346 8	0.057	12.319 4
0.095	12.315 8	0.095	12.312 3	0.095	12.342 8
0.133	12.316 0	0.133	12.298 2	0.133	12.296 5
0.19	12.283 7	0.19	12.282 3	0.19	12.281 2

不断减小,与此同时  $\text{Eu}^{3+}$  的发射不断增强,显示基质与  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递效率得到提高(图 6(a)、(c))。在该波长激发下,随掺杂浓度增加样品的 CIE 色坐标颜色出现蓝光-冷白光区-橙红光变化(图 7(d))。激发光谱的峰形与图 6(b)相似,进行  $\text{Li}^+$  电荷补偿后激发峰的吸收强度随掺杂量  $w$  增加逐渐减弱,激发峰位置无明显移动(图 7(b))。

$\text{Cl}^-$  为电荷补偿剂时的荧光现象与  $\text{F}^-$  相似,

但色坐标移动幅度比  $\text{F}^-$  的要小,颜色同样由蓝光区域移动到白光区域,其中大部分点都位于白光区域。 $\text{Na}^+$  做为电荷补偿剂的作用效果与  $\text{Li}^+$  相差不大,其发射光谱对应的 CIE 色坐标移动幅度稍小于  $\text{Li}^+$ ,对应颜色同样为由蓝光区域先移动到冷白光区,最后移动到橙红光区域。相比掺杂  $\text{Li}^+$  和  $\text{Na}^+$ ,掺杂  $\text{K}^+$  为电荷补偿剂时,发射光谱所对应的 CIE 色坐标比掺杂  $\text{Li}^+$  和  $\text{Na}^+$  移动幅度小,发光颜色由蓝光到冷白光变化。

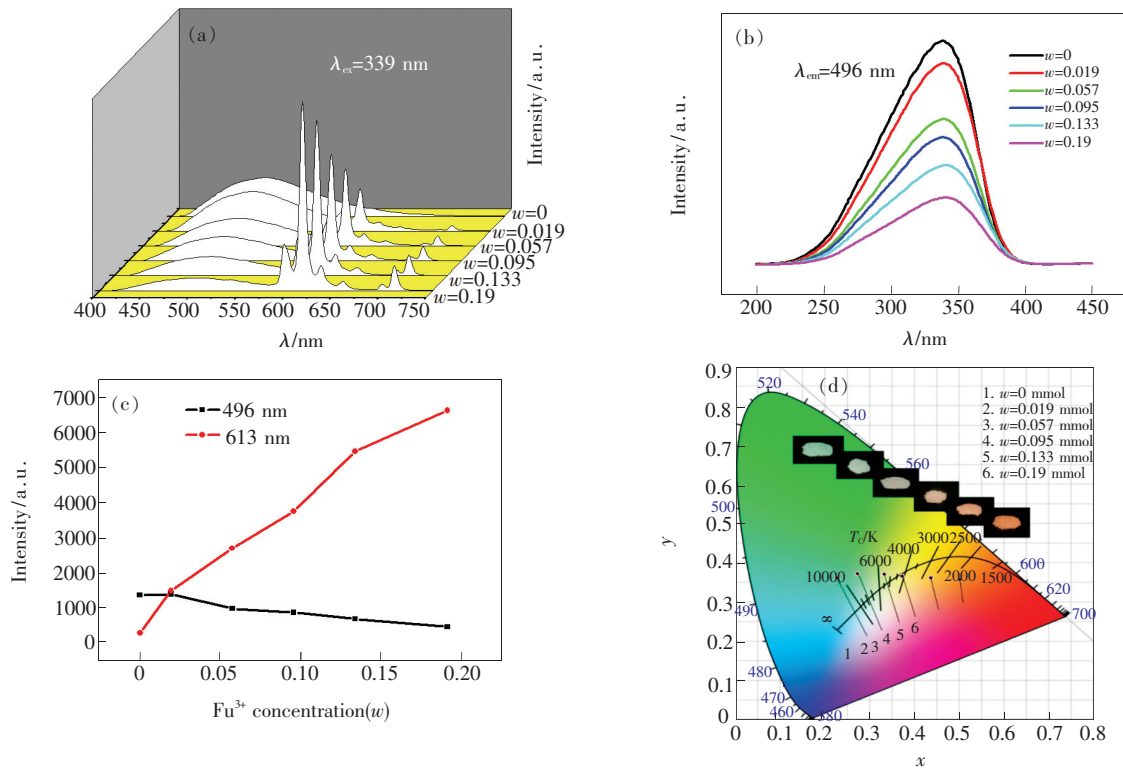


图 7  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-2w}(\text{VO}_4)_3:w\text{Eu}^{3+},w\text{Li}^+$ : (a) 发射光谱; (b) 激发光谱; (c) 496 nm 和 613 nm 峰发射强度随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的变化关系; (d) 发射光谱对应的 CIE 色坐标图 ( $\lambda = 339 \text{ nm}$ )。

Fig. 7  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-2w}(\text{VO}_4)_3:w\text{Eu}^{3+},w\text{Li}^+$ : (a) emission spectra, (b) excitation spectra, (c) relationship between emission intensity of 496 and 613 nm peaks and  $\text{Eu}^{3+}$  doping concentration, (d) CIE color coordinate diagram corresponding to emission spectra ( $\lambda = 339 \text{ nm}$ ).

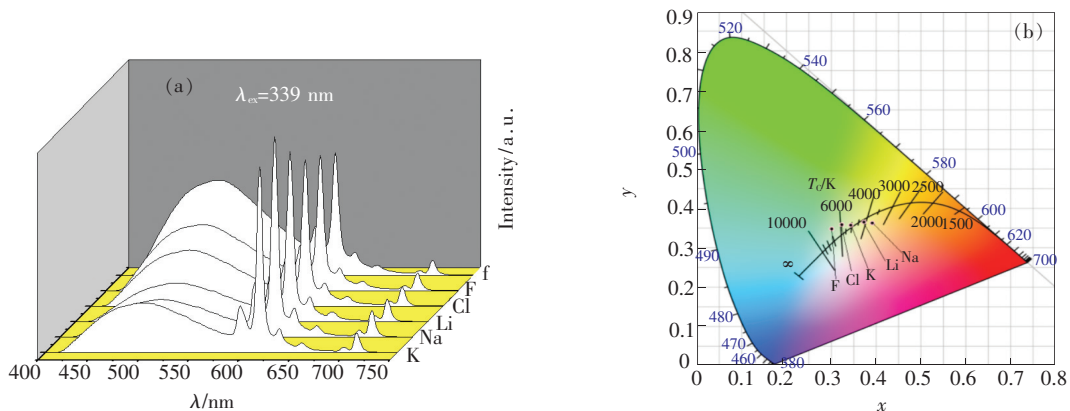


图 8  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.805}(\text{VO}_4)_3:0.095\text{Eu}^{3+},0.095\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) 和  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.71}(\text{VO}_4)_3:0.095\text{Eu}^{3+},0.095\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 的发射光谱 (a) 和对应的 CIE 色坐标图 (b) ( $\lambda = 339 \text{ nm}$ )

Fig. 8 Emission spectra (a) and corresponding CIE color coordinates (b) ( $\lambda = 339 \text{ nm}$ ) of  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.805}(\text{VO}_4)_3:0.095\text{Eu}^{3+},0.095\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) and  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.71}(\text{VO}_4)_3:0.095\text{Eu}^{3+},0.095\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )

$\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.805}(\text{VO}_4)_3:0.095\text{Eu}^{3+},0.095\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) 和  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.71}(\text{VO}_4)_3:0.095\text{Eu}^{3+},0.095\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 在 339 nm 光激发下的发射光谱 (图 8 (a)) 显示, 阴离子的电荷补偿效果弱于阳离子, 但  $\text{F}^-$  优于  $\text{Cl}^-$ 。  $\text{Li}^+$  的电荷补偿

效果最好, 其次为  $\text{Na}^+$ , 最后为  $\text{K}^+$ 。 由于  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的离子半径不同,  $\text{Li}^+$  ( $r = 0.076 \text{ nm}$ ) <  $\text{Na}^+$  ( $r = 0.102 \text{ nm}$ ) <  $\text{K}^+$  ( $r = 0.138 \text{ nm}$ ) (CN 为 8)<sup>[9]</sup>, 拥有较小离子半径的  $\text{Li}^+$  更容易进入基质进行电荷补偿。 在  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9}(\text{VO}_4)_3$  基质中,



$\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}$  产生的空位缺陷可用如下公式  $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{V}_{\text{Ca}}'' + 2[\text{Eu}^{3+}]_{\text{Ca}}^\bullet$  来表示。由于发光中心与空位缺陷间的能量传递具有较高的效率,这种空位缺陷的存在会降低荧光粉的发光强度。在实验中可以掺杂阴离子如  $\text{F}^-$  和  $\text{Cl}^-$  或阳离子如  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  来维持电荷平衡。对于阴离子补偿模式,进入基质晶格的  $\text{F}^-$  和  $\text{Cl}^-$  能够平衡  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}$  后产生的正电荷从而形成平衡,其电荷平衡式为:  $\text{Eu}^{3+} + \text{Ca}^{2+} + \text{X}^- \rightarrow [\text{Eu}^{3+}]_{\text{Ca}}^\bullet + \text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ); 对于阳离子补偿模式,进入基质晶格的碱金属离子  $M^+$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 取代  $\text{Ca}^{2+}$  离子形成  $\text{R}_{\text{Ca}}'$  负电荷缺陷,从而平衡  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}$  后产生的正电荷,其平衡公式为:  $\text{Eu}^{3+} + \text{Ca}^{2+} + M^+ \rightarrow [\text{Eu}^{3+}]_{\text{Ca}}^\bullet + M'_{\text{Ca}}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )。

## 4 结 论

利用高温固相法制备了  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:0.01\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0 \sim 2$ )、 $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  ( $y = 0 \sim 0.19$ )、 $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}, y\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) 和  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-2y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}, yM^+$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 系列荧光粉,该系列荧光粉能被紫外光有效地激发,同时发射基质的蓝绿光和铕离子的红光。在  $\text{NaMg}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_4)_3:$

$0.01\text{Eu}^{3+}$  体系中,随  $\text{Ca}^{2+}$  的掺杂浓度增大,样品的结构由  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  四方相经混合相再到  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  立方相。对于四方相  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  样品,基质和  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度均很弱,而当样品中出现  $\text{NaMg}_2\text{Ca}_2(\text{VO}_4)_3$  立方相后,基质的蓝光发射和  $\text{Eu}^{3+}$  的红光发射整体随  $\text{Ca}^{2+}$  的掺杂浓度增强,且基质发射峰位呈现蓝移。通过控制合成条件,调节红光和蓝绿光的强度比例,进而合成单一基质白光发射荧光粉。对于  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  系列荧光粉,随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量增加,基质发光减弱,而红光增强,当  $y = 0.133$  时,能量传递效率  $\eta$  为 42.21%,表明  $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递是有效的,能量传递机制是偶极-偶极相互作用。随着  $\text{Eu}^{3+}$  浓度增加,CIE 坐标由蓝光区域移动到白光区域。研究发现添加电荷补偿剂能够增强  $\text{Eu}^{3+}$  的发光,采用阴离子和阳离子对  $\text{NaMg}_{2.1}\text{Ca}_{1.9-y}(\text{VO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  系列样品进行全电荷补偿,发现电荷补偿剂能够提升基质与  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递。阴离子的电荷补偿效果弱于阳离子,但  $\text{F}^-$  优于  $\text{Cl}^-$ 。阳离子的电荷补偿效果为  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 。所有样品的 CIE 坐标都能移动到白光区域,说明可以得到单一基质的近白光荧光粉。

## 参 考 文 献:

- [1] 关荣锋,孙倩,李勤勤,等.  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$  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  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$  red phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(8): 1000-1005. (in Chinese)
- [2] 曾琦华,张信果,何沛,等. 稀土多钨酸盐红色荧光粉在白光 LED 中的应用研究 [J]. 无机材料学报, 2010, 25(10): 1009-1014.  
ZENG Q H, ZHANG X G, HE P, *et al.*. Research on rare-earth tungstates red phosphors for white-light emitting diodes [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2010, 25(10): 1009-1014. (in Chinese)
- [3] SONG D, GUO C F, LI T. Luminescence of the self-activated vanadate phosphors  $\text{Na}_2\text{LnMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ ) [J]. *Ceram. Int.*, 2015, 41(5): 6518-6524.
- [4] MIN X, HUANG Z H, FANG M H, *et al.*. Luminescence properties of self-activated  $M_3(\text{VO}_4)_2$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ ) phosphors synthesized by solid-state reaction method [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, 16(4): 3684-3689.
- [5] YANG L X, MI X Y, SU J G, *et al.*. Tunable luminescence and energy transfer properties in  $\text{Ca}_{2-x}\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}:x\text{Eu}^{3+}$  phosphors [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017, 28(14): 9975-9982.
- [6] PARK J Y, CHUNG J W, YANG H K. Synthesis and photoluminescence properties of yellow-emitting  $\text{Ca}_5(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_4(\text{VO}_4)_6$  self-activated phosphors [J]. *Optik*, 2018, 155: 384-389.
- [7] MI L Q, HUANG Y L, CAO L, *et al.*. Modified optical properties *via* induced cation disorder in self-activated  $\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{10}$  [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(12): 4368-4376.

- [ 8 ] LIANG Y J, LIU M Y, YANG F, *et al.* . Preparation and characteristics of  $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ , single-phased white-emitting phosphors [J]. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* , 2013, 23(3) :684-689.
- [ 9 ] KIM H, KIM J, LIM S, *et al.* . Photoluminescence of vanadate garnet  $\text{Ca}_2\text{NaMg}_{2-x}\text{V}_3\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$  phosphors synthesized by solution combustion method [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.* , 2016, 16(2) :1827-1830.
- [ 10 ] DHOBALE A R, MOHAPATRA M, NATARAJAN V, *et al.* . Synthesis and photoluminescence investigations of the white light emitting phosphor, vanadate garnet,  $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  co-doped with Dy and Sm [J]. *J. Lumin.* , 2012, 132(2) :293-298.
- [ 11 ] SETLUR A A, COMANZO H A, SRIVASTAVA A M, *et al.* . Spectroscopic evaluation of a white light phosphor for UV-LEDs- $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  [J]. *J. Electrochem. Soc.* , 2005, 152(12) :H205-H208.
- [ 12 ] NIE X M, WULAYIN W, SONG T T, *et al.* . Photoluminescence enhancement of self-activated vanadate  $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$  by cation substitutions [J]. *Mater. Lett.* , 2016, 185:588-592.
- [ 13 ] BLANZAT B, LORIERIS J. Synthèse et étude des propriétés spectrales de monocristaux de vanadate à structure grenat  $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  active par l'europium trivalent [J]. *Mater. Res. Bull.* , 1974, 9(12) :1647-1654.
- [ 14 ] ZHOU Z, WANG F C, LIU S Q, *et al.* . A single-phase phosphor  $\text{Ba}_3\text{LiMgV}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  for white light-emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.* , 2011, 158(12) :H1238-H1241.
- [ 15 ] HUANG Y L, YU Y M, TSUBOI T, *et al.* . Novel yellow-emitting phosphors of  $\text{Ca}_5\text{M}_4(\text{VO}_4)_6$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) with isolated  $\text{VO}_4$  tetrahedra [J]. *Opt. Express* , 2012, 20(4) :4360-4368.
- [ 16 ] ZHU H L, YANG H, JIN D L, *et al.* . Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties of  $\text{YV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0 - 1.0$ ) nanophosphors [J]. *J. Nanopart. Res.* , 2008, 10(7) :1149-1154.
- [ 17 ] MI X Y, SHI H, WANG Z, *et al.* . Luminescence properties of  $\text{M}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) phosphors [J]. *J. Mater. Sci.* , 2016, 51(7) :3545-3554.
- [ 18 ] MI X Y, SUN J C, ZHOU P, *et al.* . Tunable luminescence and energy transfer properties in  $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C* , 2015, 3(17) :4471-4481.
- [ 19 ] PAULOSE P I, JOSE G, THOMAS V, *et al.* . Sensitized fluorescence of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  system in phosphate glass [J]. *J. Phys. Chem. Solids* , 2003, 64(5) :841-846.
- [ 20 ] 陈彩花, 杨国辉, 梁利芳, 等. 溶胶凝胶法合成  $\text{CaYAlO}_4:\text{Mn}^{4+}$  红色荧光粉及其荧光性能研究 [J]. *发光学报*, 2017, 38(5) :567-573.
- CHEN C H, YANG G H, LIANG L F, *et al.* . Luminescent properties of  $\text{CaYAlO}_4:\text{Mn}^{4+}$  red phosphors prepared by sol-gel method [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2017, 38(5) :567-573. (in Chinese)



杨国辉(1992 -), 男, 湖南永州人, 硕士研究生, 2015 年于湖南邵阳学院获得学士学位, 主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: 1169433504@qq.com



蒙丽丽(1972 -), 女, 广西上林人, 博士, 副教授, 2015 年于广西大学获得博士学位, 主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: mll\_0001@163.com



梁利芳(1964 -), 女, 广西崇左人, 博士, 教授, 2005 年于中山大学获得博士学位, 主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: 13607811964@163.com