

文章编号: 1000-7032(2013)09-1113-05

共掺 Mo^{6+} 离子的 $\text{Ca}_4\text{LaNbW}_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光特性

刘 影, 俞淳善, 顾光瑞, 田莲花*

(延边大学理学院 物理系, 吉林 延吉 133302)

摘要: 采用高温固相法制备了红色荧光粉 $\text{Ca}_4\text{LaNb}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ 并研究了样品的发光性质。 $\text{Ca}_4\text{LaNbW}_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱中包含一个宽的激发带, 峰值位于 275 nm, 归属于 WO_4^{2-} 基团的电荷迁移跃迁。随着 Mo^{6+} 离子的掺入, $\text{Ca}_4\text{LaNbW}_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ 位于 275 nm 处的吸收带变宽, 其原因是 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移跃迁增强。在 $\text{Ca}_4\text{LaNb}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱中, 400 ~ 500 nm 间较宽的发射带属于 WO_4^{2-} 基团的发射带, 而位于 591 nm 和 616 nm 的尖锐的发射峰分别属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁发射。随着 Mo^{6+} 离子浓度的增加, WO_4^{2-} 基团的发射带强度下降, 从而提高了色纯度。

关键词: $\text{Ca}_4\text{LaNb}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$; 红色荧光粉; 光致发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20133409.1113

Photoluminescence Characteristics of Red-emitting Phosphors $\text{Ca}_4\text{LaNbW}_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ Incorporated with Mo^{6+} Ions

LIU Ying, YU Chun-shan, GU Guang-rui, TIAN Lian-hua*

(Department of Physics, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

* Corresponding Author, E-mail: lhtian@ybu.edu.cn

Abstract: Red-emitting phosphors $\text{Ca}_4\text{LaNb}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ were synthesized by the solid-state reaction, and the photoluminescence properties of these compounds were investigated. The excitation spectra of $\text{Ca}_4\text{LaNbW}_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ show a broad excitation band centered at 275 nm, which attribute to the charge transfer (CT) transition of WO_4^{2-} complex. With the introduction of Mo^{6+} ions into $\text{Ca}_4\text{LaNbW}_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$, the absorption band at 275 nm broadens due to the enhancement of CT transitions of $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$. The emission spectra of $\text{Ca}_4\text{LaNb}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ exhibit sharp emission peaks at 591 and 616 nm of Eu^{3+} transitions and a 400 ~ 500 nm broad emission band of WO_4^{2-} transition. With the increase of Mo^{6+} content, the intensity of broad emission band of WO_4^{2-} transition decreases. The pure red color is obtained.

Key words: $\text{Ca}_4\text{LaNb}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$; red-emitting phosphor; photoluminescence

收稿日期: 2013-04-12; 修订日期: 2013-07-11

基金项目: 国家自然科学基金(51272224, 51362028); 吉林省科技发展计划(20130101035JC)资助项目

作者简介: 刘影(1988-), 女, 吉林榆树人, 主要从事发光材料的制备与特性的研究。

E-mail: 2011010468@ybu.edu.cn

1 引 言

白色发光二极管(LEDs)因其寿命长、节能、环境友好、安全、稳定性好等特点,被称为下一代固态光源^[1-4]。目前,实现白光LED最理想的方法是将近紫外LED芯片与可被近紫外光有效激发而发射红、蓝、绿三基色的发光体有机结合而得白光。提高荧光粉在近紫外波长(350~400 nm)范围的吸收是当前发光学领域的一个研究热点^[5-6]。红色荧光粉在调制白光的色温及改善显色性等方面具有重要作用。适合用于紫外LED的红色荧光粉应该满足以下条件:稳定的基质;荧光粉有宽且强的吸收带;荧光粉有很强的发射;荧光粉的色坐标接近美国国家电视系统委员会(NTSC)标准^[7]。近几年来,钼酸盐与钨酸盐常被选作红色发光基质材料^[8-10]。钼酸盐与钨酸盐具有很好的热稳定性和化学稳定性,在近紫外区具有宽且强的电荷迁移(CT)吸收带,Eu³⁺在这类基质中有较强的f-f跃迁发射,可以产生高效的红色发光。2010年,杨等^[2]采用高温固相法合成了红色荧光粉Y₂W_{1-x}Mo_xO₆:Eu³⁺和Y₂WO₆:Eu³⁺,Bi³⁺,少量Mo⁶⁺离子和Bi³⁺离子的掺杂有效地加宽了激发带的范围,荧光粉在297 nm的激发下获得了色纯度较高的红光。2011年,耿等^[8]采用水热合成法制备了红色荧光粉MMoO₄:Eu³⁺(M=Ca, Sr, Ba)。以395 nm的近紫外光和465 nm的蓝光激发该荧光粉,可以获得亮度较高的纯正的红光。

本文选取Ca₄LaNbW₄O₂₀作为基质材料,采用高温固相法制备了Ca₄LaNbW₄O₂₀:Eu³⁺荧光粉并研究了其发光性质。为了加宽Ca₄LaNbW₄O₂₀:Eu³⁺的激发光谱,在Ca₄LaNbW₄O₂₀:Eu³⁺中掺入了Mo⁶⁺离子。W⁶⁺离子和Mo⁶⁺离子半径相似,可形成Ca₄LaNb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀固溶体。实验结果表明,Mo⁶⁺离子的掺杂不仅加宽了荧光粉的吸收带,而且降低了400~500 nm间的宽带发射的强度,提高了红光色纯度。

2 实 验

红色荧光粉Ca₄LaNb(W,Mo)₄O₂₀:Eu³⁺是由高温固相法制备的,原材料为CaCO₃(99.99%)、La₂O₃(99.99%)、Nb₂O₅(99.99%)、MoO₃(99.99%)、

WO₃(99.99%)和Eu₂O₃(99.99%)。将所有原料放入玛瑙研钵中均匀混合,研磨30 min之后,将研磨好的粉体均匀铺在坩埚中,放入高温煅烧炉,1300℃下煅烧6 h,冷却后研磨制得样品粉末。采用通达公司的X射线衍射仪测试样品的X射线衍射谱,所用的阳极金属为Cu靶,X射线波长为0.154 178 nm。采用日立F-7000荧光分光光度计测试样品的光谱图,光源为700 W的高压氙灯。全部测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 X射线衍射分析

图1是通过高温固相法制备的样品Ca₄La_{0.97}Nb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀:3%Eu³⁺(x=0,0.3,0.5,0.7,1)的XRD谱图。Ca₄LaNb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀与CaWO₄同构,属于正方晶系的白钨矿结构,空间群为I4₁/a(JCPDS No.41-1431),晶格常数分别为a=b=0.524 29 nm,c=1.137 3 nm^[8]。当配位数为4时,W⁶⁺离子和Mo⁶⁺离子的离子半径分别为0.042 nm和0.041 nm,Mo⁶⁺离子可以替代W⁶⁺离子的格位,形成Ca₄La_{0.97}Nb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀。这一化合物可以看作是4(CaWO₄)/4(CaMoO₄)+LaNbO₄形成的固溶体^[9]。Ca₄La_{0.97}Nb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀:3%Eu³⁺(x=0,0.3,0.5,0.7,1)的XRD谱图与CaWO₄非常相似。随着Mo⁶⁺含量的增加,可以观测到样品的衍射峰与CaWO₄基本吻合,且衍射峰向小角度方向移动,如图2所示。当W⁶⁺完全被Mo⁶⁺替代时,样品的XRD谱图更接近于CaMoO₄

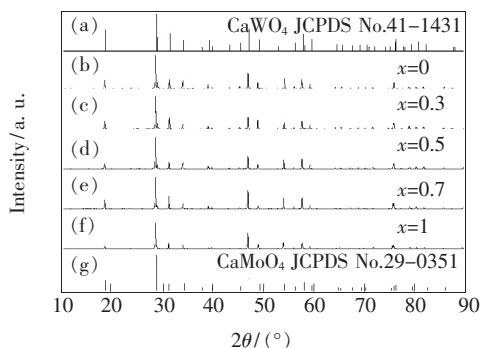


图1 CaWO₄(JCPDS No. 41-1431)、CaMoO₄(JCPDS No. 29-0351)和Ca₄La_{0.97}Nb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀:3%Eu³⁺(x=0,0.3,0.5,0.7,1)的XRD谱图。

Fig. 1 XRD patterns of CaWO₄(JCPDS No. 41-1431), CaMoO₄(JCPDS No. 29-0351) and Ca₄La_{0.97}Nb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀:3%Eu³⁺(x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1).

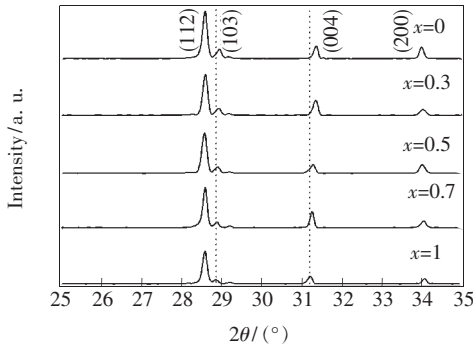


图2 Ca₄La_{0.97}Nb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀: 3% Eu³⁺ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1) 在米勒指数为 (112)、(103)、(200) 和 (004) 位置的 XRD 谱图。

Fig. 2 Diffraction peaks at (112), (103), (200) and (004) of Ca₄La_{0.97}Nb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀: 3% Eu³⁺ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1).

(JCPDS No. 29-0351)。由于两种化合物结构相似, 因此随着 Mo⁶⁺ 离子的掺入, 形成了 Ca₄LaNb-(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀ 固溶体。

3.2 Ca₄LaNb(W, Mo)₄O₂₀: Eu³⁺ 样品的发光性质

图3为 Ca₄La_{0.97}Nb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀: 3% Eu³⁺ (x = 0, 0.3, 0.5, 1) 样品的激发光谱, 其中监测波长为 616 nm。Ca₄La_{0.97}NbW₄O₂₀: 3% Eu³⁺ 的激发光谱表现为一个宽带, 峰值位于 275 nm。为了验证 200 ~ 300 nm 范围内的宽激发带的来源, 图4给出了 Ca₄La_{0.97}NbW₄O₂₀: 3% Eu³⁺、Ca_{0.97}WO₄: 3% Eu³⁺ 和 La_{0.97}NbO₄: 3% Eu³⁺ 的激发光谱。在 LaNbO₄: Eu³⁺ 的激发光谱中, 吸收带位于 259 nm, 属于 O²⁻ → Nb⁵⁺ 的电荷迁移跃迁; 在 CaWO₄: Eu³⁺ 的激发光谱中, 激发带中心位于 272 nm, 属于 O²⁻ → W⁶⁺ 的电荷迁移跃迁。因此, 根据图4可知, Ca₄LaNbW₄O₂₀: Eu³⁺ 的激发光谱中位于 275 nm 处的吸收宽带属于 NbO₄³⁻ 和 WO₄²⁻ 基团的电荷迁移跃迁的重叠。可见, 该荧光粉在用于 III-N 型半导体 LED 时将紫外光转换为可见光的效率不高。此外, 在激发光谱中, 没有明显观测到 Eu³⁺-O²⁻ 的 CT 带, 这可能是由于该 CT 带与钨酸根和铌酸根基团的 CT 带重叠的缘故^[10]。当 Mo⁶⁺ 离子进入到基质晶格时, 在 325 nm 附近出现一个肩峰, 并且随着 Mo⁶⁺ 离子的掺入, 激发带边缘从 330 nm 加宽至 360 nm。为了确定 325 nm 处肩峰的来源, 图5给出了 Ca₄La_{0.97}Nb(W_{0.5}Mo_{0.5})₄O₂₀: 3% Eu³⁺、Ca_{0.97}WO₄: 3% Eu³⁺ 和 Ca_{0.97}MoO₄: 3% Eu³⁺

的激发光谱。在 616 nm 监测下, Ca_{0.97}MoO₄: 3% Eu³⁺ 的激发光谱包含一个 200 ~ 300 nm 的宽带, 中心位于 280 nm, 归属于 MoO₄²⁻ 基团的电荷迁移跃迁^[8,11]。而 WO₄²⁻ 的电荷迁移带位于 272 nm^[8,11]。因此, Ca₄La_{0.97}Nb(W_{0.5}Mo_{0.5})₄O₂₀: 3% Eu³⁺ 激发光谱中位于 325 nm 处的肩峰既不是 WO₄²⁻ 基团也不是 MoO₄²⁻ 基团的 CT 带, 而是由 O²⁻-Eu³⁺ 之间的电荷迁移跃迁引起的。Ca₄LaNbW₄O₂₀ 与 CaWO₄ 同构, 而 Ca₄LaNbMo₄O₂₀ 与 CaMoO₄ 同构^[8]。CaMoO₄ 中 O—Mo 之间的平均键长要短于 CaWO₄ 中 O—W 之间的平均键长^[12], 也就是说, Ca₄LaNbW₄O₂₀ 和 Ca₄LaNbMo₄O₂₀ 相比较, 氧原子的 2p 轨道电子与 Mo⁶⁺ 离子的结合更紧密, 从而使氧原子的 2p 轨道电子与 Nb⁵⁺ 离子的结合变弱; 而 La³⁺ 离子是和 NbO₄³⁻ 基团相连, 因此间接导致氧原子的 2p 轨道电子与 La³⁺ 离子结合紧密。而且在 Ca₄LaNb(W, Mo)₄O₂₀ 中, Eu³⁺ 是替代 La³⁺ 的格位, 所以导致在 Ca₄LaNbMo₄O₂₀: Eu³⁺ 中, 电子从氧原子的 2p 轨道转移到 Eu³⁺ 的 4f 轨道比在 Ca₄LaNbW₄O₂₀: Eu³⁺ 中更容易。因此, 在 Ca₄LaNbW₄O₂₀: Eu³⁺ 中掺入 Mo⁶⁺ 离子, 样品的激发带有所增强。在 MoO₄²⁻ 基团和 O²⁻-Eu³⁺ 之间的 CT 跃迁的共同作用下, Ca₄LaNb(W, Mo)₄O₂₀: Eu³⁺ 的激发带边缘从 330 nm 扩展到了 360 nm。此外, 在激发光谱中还观测到了一系列位于 360 ~ 550 nm 区间的尖峰, 属于 Eu³⁺ 离子的特征 4f-4f 跃迁^[13]。最强的两组谱线位于 396 nm 和 466 nm, 分别属于 Eu³⁺ 离子的 ⁷F₀ → ⁵L₆ 和 ⁷F₀ → ⁵D₂ 跃迁。同样地, 随着 Mo⁶⁺ 离子的掺入, Eu³⁺ 的 4f-4f

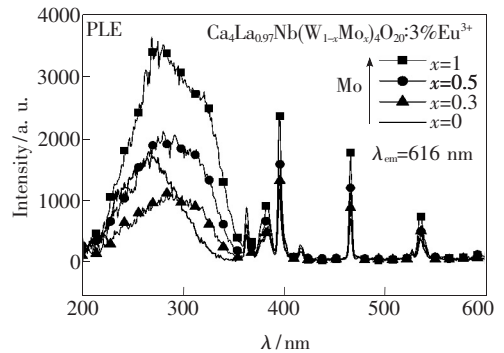


图3 Ca₄La_{0.97}Nb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀: 3% Eu³⁺ (x = 0, 0.3, 0.5, 1) 的激发光谱, λ_{em} = 616 nm。

Fig. 3 Excitation spectra monitored at 616 nm of Ca₄La_{0.97}Nb(W_{1-x}Mo_x)₄O₂₀: 3% Eu³⁺ (x = 0, 0.3, 0.5, 1)

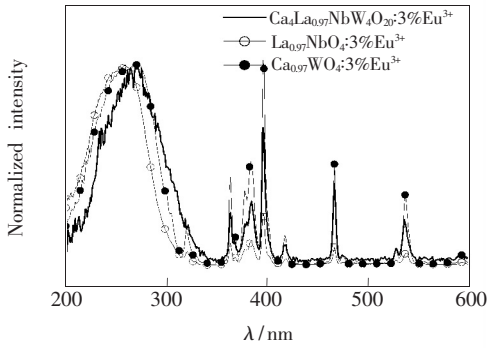


图 4 $\text{Ca}_4\text{La}_{0.97}\text{NbW}_4\text{O}_{20}:3\%\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_{0.97}\text{WO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{La}_{0.97}\text{NbO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱。

Fig. 4 Excitation spectra of phosphors $\text{Ca}_4\text{La}_{0.97}\text{NbW}_4\text{O}_{20}:3\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ca}_{0.97}\text{WO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$, and $\text{La}_{0.97}\text{NbO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$.

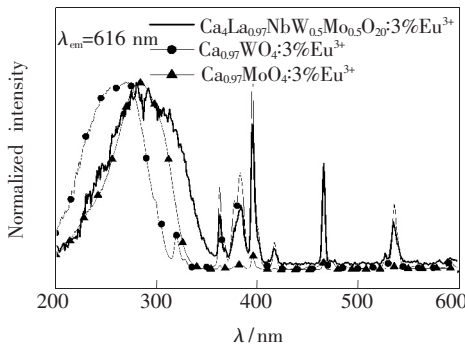


图 5 $\text{Ca}_4\text{La}_{0.97}\text{Nb}(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_4\text{O}_{20}:3\%\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_{0.97}\text{WO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_{0.97}\text{MoO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱。

Fig. 5 Excitation spectra of phosphors $\text{Ca}_4\text{La}_{0.97}\text{Nb}(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_4\text{O}_{20}:3\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ca}_{0.97}\text{WO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$, and $\text{Ca}_{0.97}\text{MoO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$.

发射峰强度增大^[14]。

图 6(a) 和 (b) 为 $\text{Ca}_4\text{La}_{0.97}\text{Nb}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{20}:3\%\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱, 激发波长分别为 275 nm 和 396 nm, 其发射峰均属于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=1, 2$) 跃迁^[11]。以 275 nm 为激发波长时, 在 $\text{Ca}_4\text{La}_{0.97}\text{NbW}_4\text{O}_{20}:3\%\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱中, 可以观测到位于 450 nm 附近的蓝绿光发射带和两组分别位于 591 nm 和 616 nm 的锐峰发射, 如图 6(a) 所示。其中, 位于 450 nm 处的发射峰属于 WO_4^{2-} 离子基团的跃迁发射^[15], 而位于 591 nm 和 616 nm 处的锐峰则分别属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁发射^[8,16-18]。电偶极跃迁的发射峰强度明显高于磁偶极跃迁的发射强度, 表明在该荧光粉中 Eu^{3+} 占据的是非反演对称中心的格位。以 275 nm 为激发波长时, 随着

Mo^{6+} 离子的掺入, 发射光谱中位于 450 nm 附近的 WO_4^{2-} 基团的发射带强度下降, 如图 6(a) 所示。另外, 可以观察到图 3 和图 6(a) 中 WO_4^{2-} 基团的发射带与 Eu^{3+} 离子的 4f-4f 激发跃迁带有重叠部分。以上结果表明, 在荧光粉中发生了从 WO_4^{2-} 到 Eu^{3+} 的能量传递。因此, 在 $\text{Ca}_4\text{LaNbW}_4\text{O}_{20}:3\%\text{Eu}^{3+}$ 中, 随着 Mo^{6+} 离子的掺入, 可以得到颜色纯度更纯的红光。但是, 在 396 nm 激发下, $\text{Ca}_4\text{La}_{0.97}\text{Nb}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{20}:3\%\text{Eu}^{3+}$ 的光谱中 WO_4^{2-} 基团的发射消失了, 如图 6(b) 所示。

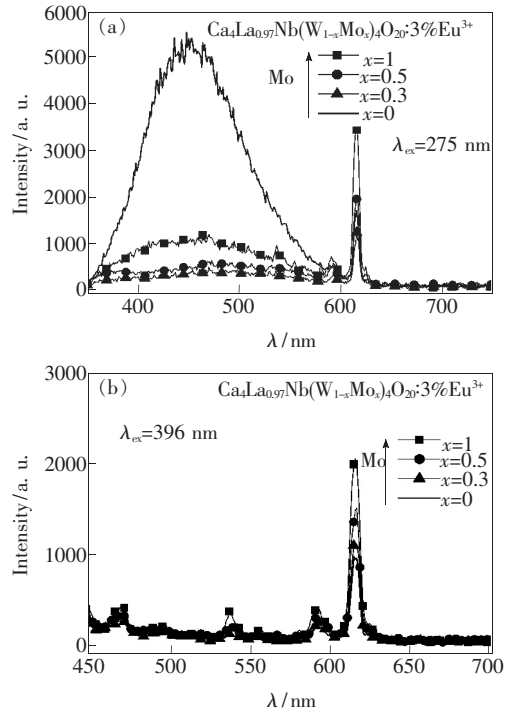


图 6 $\text{Ca}_4\text{La}_{0.97}\text{Nb}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{20}:3\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 1$) 的发射光谱。(a) $\lambda_{\text{ex}}=275\text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}}=396\text{ nm}$ 。

Fig. 6 PL spectra of $\text{Ca}_4\text{La}_{0.97}\text{Nb}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{20}:3\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 1$). (a) $\lambda_{\text{ex}}=275\text{ nm}$. (b) $\lambda_{\text{ex}}=396\text{ nm}$.

4 结 论

采用高温固相法制备了 $\text{Ca}_4\text{La}_{0.97}\text{Nb}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{O}_{20}:3\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) 红色荧光粉。由于 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 的 CT 跃迁, $\text{Ca}_4\text{LaNb}(\text{W}, \text{Mo})_4\text{O}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ 的吸收带边缘从 330 nm 移动到 360 nm, 吸收带的加宽更有利地应用于 LED 中。在以 275 nm 为激发波长的发射光谱中, WO_4^{2-} 基团的 400 ~ 500 nm 的宽带发射随着 Mo^{6+} 离子含

量的增加而强度下降,说明在样品中发生了从 WO₄²⁻ 到 Eu³⁺ 的能量传递。实验结果表明,在荧光粉 Ca₄LaNbW₄O₂₀:Eu³⁺ 中掺入 Mo⁶⁺ 离子可以得到更纯正的红光。

参 考 文 献:

- [1] Thomas M, Rao P P, Deepa M, *et al.* Novel powellite-based red-emitting phosphors: CaLa_{1-x}NbMoO₈:xEu³⁺ for white light emitting diodes [J]. *J. Solid State Chem.*, 2009, 182(1):203-207.
- [2] Tian L H, Yang P, Wu H, *et al.* Luminescence properties of Y₂WO₆:Eu³⁺ incorporated with Mo⁶⁺ or Bi³⁺ ions as red phosphors for light-emitting diode applications [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(4):717-721.
- [3] He X H, Guan M Y, Lian N, *et al.* Synthesis and luminescence characteristics of K₂Bi(PO₄)(MO₄):Eu³⁺ (M = Mo, W) red-emitting phosphor for white LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 492(1-2):452-455.
- [4] Zhang J H, Lv W, Hao Z D, *et al.* Color-tunable white-light emitting BaMg₂Al₆Si₉O₃₀:Eu²⁺,Tb³⁺,Mn²⁺ phosphors *via* energy transfer [J]. *Chin. Opt. (中国光学)*, 2012, 5(3):203-208 (in Chinese).
- [5] Nakamura S. III-V nitride-based light-emitting diodes [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 1996, 5(3-5):496-500.
- [6] Nishida T, Ban T, Kobayashi N. High-color-rendering light sources consisting of a 350-nm ultraviolet light-emitting diode and three-basal-color phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(22):3817-3819.
- [7] Zheng Y H, Huang Y J, Yang M, *et al.* Synthesis and tunable luminescence properties of monodispersed sphere-like CaWO₄ and CaWO₄:Mo/Eu,Tb [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(2):362-367.
- [8] Geng X J, Tian Y W, Chen Y J, *et al.* Hydrothermal synthesis and spectral properties of MMoO₄:Eu³⁺ (M = Ca, Sr, Ba) red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2011, 32(7):670-673 (in Chinese).
- [9] Nair K R, Rao P P, Sameera S, *et al.* New powellite type oxides in Ca-R-Nb-Mo-O system (R = Y, La, Nd, Sm or Bi)- Their synthesis, structure and dielectric properties [J]. *Mater. Lett.*, 2008, 62(17-18):2868-2871.
- [10] Chiu C H, Liu C H, Huang S B, *et al.* Synthesis and luminescence properties of intensely red-emitting M₅Eu(WO₄)_{4-x}-(MoO₄)_x (M = Li, Na, K) phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155(3):J71-J78.
- [11] Zhang Z J, Chen H H, Yang X X, *et al.* Preparation and luminescent properties of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions in the host of CaMoO₄ [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2007, 145(1-3):34-40.
- [12] Hazen R M, Finger L W, Mariathasan J W E. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1985, 46(2):253-263.
- [13] Wang S F, Rao K K, Wang Y R, *et al.* Structural characterization and luminescent properties of a red phosphor series: Y_{2-x}Eu_x(MoO₄)₃ (x = 0.4 ~ 2.0) [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, 92(8):1732-1738.
- [14] Cao F B. Sol-gel synthesis and optical improvement of novel red-emitting [LiY_(1-x)Eu_x][Mo_yW_(1-y)O₄]₂ powder for white LED applications [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(3):641-644.
- [15] Shionoya S, Yen W M. *Phosphor Handbook* [M]. Boca Raton: CRC Press, 1999:202-206.
- [16] Zhang Y S, Jiao H, Du Y R. Luminescent properties of HTP AgGd_{1-x}W₂O₈:Eu³⁺ and AgGd_{1-x}(W_{1-y}Mo_y)₂O₈:Eu³⁺ phosphor for white LED [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(5):861-865.
- [17] Cao F B, Tian Y W, Chen Y J, *et al.* Luminescence investigation of red phosphors Ca_{0.54}Sr_{0.34-1.5x}Eu_{0.08}Sm_x(MoO₄)_y-(WO₄)_{1-y} for UV-white LED device [J]. *J. Lumin.*, 2009, 129(6):585-588.
- [18] Xie Y, Wang T, Wang H B. Luminescence properties of Y(VP)O₄:Eu³⁺ phosphor doped with alkali earths and rare earths [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp. (液晶与显示)*, 2011, 26(5):587-591 (in Chinese).