

文章编号:1674-2869(2012)05-0042-05

掺铈稀土磷酸钙红色荧光粉的制备及其电荷补偿

陈力¹, 张占辉¹, 郭德兴², 蔡克勤², 刘恒¹, 陈亚男¹, 黄志良¹

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 佛山红狮陶瓷有限公司新产品开发中心, 广东 佛山 528031)

摘要:采用高温固相法在1 200 ℃下制备了 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉,并通过X射线衍射分析和荧光光谱分析表征,考察荧光粉的物相、发光性质以及激活剂 Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度,研究结果发现 Eu^{3+} 取代 Ca^{2+} 占据八面体中心格位,由于离子半径差异,产生大量晶格缺陷,影响其发光性能.为了进一步提高其发光强度,在荧光粉中引入了电荷补偿剂 Na^+ .通过研究 Na^+ 浓度对荧光粉发光性质的影响,发现电荷补偿后荧光粉的发射强度是电荷补偿前发射强度的2.9倍左右,得到荧光粉最佳化学组成为 $\text{Ca}_{2.3}\text{Na}_{0.4}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$.根据缺陷的生成和反应原理,并结合晶体场环境的中心对称性变化,提出电荷补偿的微观机制主要包括缺陷反应以消除晶格畸变和降低晶格中心对称性以增强红光发射.

关键词:掺铈稀土磷酸钙;红色荧光粉;高温固相法;发光性质;电荷补偿

中图分类号: TB333

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.05.011

0 引言

磷矿资源是国家的重要战略资源,其开发利用对世界经济发展具有重要影响.我国磷矿资源储量十分丰富,具有显著的资源优势,但是消费结构十分不合理、产品单一,绝大部分用以生产磷肥等低附加值化学品,并不具有产品优势^[1-2].目前国家正以“磷矿资源整合、资源高效利用”为主线积极开发磷矿资源,提高磷资源综合利用将成为主流,开发高附加值磷产品也将成为重点.

发光材料(荧光粉)是广泛应用于照明、显示、检测、标识等领域的高附加值功能材料.其中以磷酸盐为基质的发光材料具有发光效率高、物理化学性质稳定、原料易得且价格低廉、制备温度低适合工业生产等优点^[3-6].磷酸盐发光材料的开发利用对于提高磷资源应用价值具有重要意义.然而目前实用的磷酸盐发光材料种类十分有限^[7-10],荧光粉产品仍以铝酸盐、硅酸盐、硫化物等居多,磷酸盐发光材料新产品及其发光性质的基础性研究较少,进一步提高磷酸盐发光材料品质也是迫切需要解决的关键问题.

笔者采用高温固相法制备了 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 新

型红色荧光粉,研究了 Eu^{3+} 浓度对荧光粉发光性质的影响.由于该荧光粉中的 Eu^{3+} 取代 Ca^{2+} 为不等价取代,根据电荷平衡机制,将产生晶格缺陷以保持电中性.为了消除这些晶格缺陷,我们根据对角线法则,引入与 Ca^{2+} 半径相差不大的 Na^+ 取代 Ca^{2+} 以实现电荷补偿,研究了电荷补偿对荧光粉发光性质的影响,并结合结构环境变化分析了电荷补偿的微观机制.

1 实验

1.1 $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ 系列样品制备

以碳酸钙(CaCO_3 , 99.0%, 指质量分数,下同)、磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, 99\%]$ 和氧化铈($\text{Eu}_2\text{O}_3, 99.99\%$)为起始原料,按 $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.9$)的化学计量比分别准确称量,将各原料研磨混合均匀后在1 200 ℃于空气中煅烧4 h即得产物荧光粉.

1.2 $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 系列样品制备

以碳酸钙(CaCO_3 , 99.0%)、碳酸氢钠(NaHCO_3 , 99.5%)、磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, 99\%]$ 和氧化铈($\text{Eu}_2\text{O}_3, 99.99\%$)为起始原料,按 $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq y \leq 0.5$)的化学

收稿日期:2012-03-20

基金项目:国家973预研项目(2011CB411901);教育部长江学者及创新团队项目(IRT974);湖北省科技厅重点项目(2011CDA050);佛山市禅城区产学研专项资金项目(2010B1027)

作者简介:陈力(1987-),男,湖北应城人,硕士研究生.研究方向:稀土发光材料研究.

指导老师:黄志良,男,教授,博士.研究方向:功能材料研究.

计量比分别准确称量,将各原料研磨混合均匀后在 1 200 °C 于空气中煅烧 4 h 即得产物荧光粉。

样品的物相用 XD-5A 型粉末 X-射线衍射(XRD)仪进行分析,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 α ,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°~80°。样品的激发和发射光谱使用瓦里安 Cary Eclipse 型紫外可见分光光度计在室温下测量,以 150 W 氙灯作为光源。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 给出了笔者用固相法在 1 200 °C 制备的 $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 : x\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.9$) 系列样品的 X-射线衍射图。由图 1 可见,当 $x = 0$ 时,即 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 XRD 图的各衍射峰位置与标准卡片 JCPDS70-2065 符合良好,表明属于 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 单相。而当有部分 Eu^{3+} 取代 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中的 Ca^{2+} 后($x > 0.1$),衍射峰强度有随着 Eu^{3+} 浓度(x 值)的增大而减弱的趋势,且在 $2\theta = 28.2^\circ$ 、 29.0° 、 31.6° 处出现 3 个杂质峰,表明出现固溶饱和。由于 Eu^{3+} 取代 Ca^{2+} 为不等价取代,根据电荷平衡机制,需要产生离子缺陷以形成电荷补偿,可以用式(1)(2)来说明该反应过程。

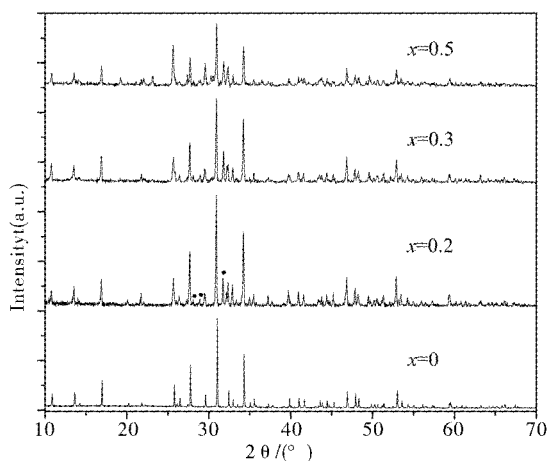
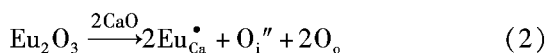
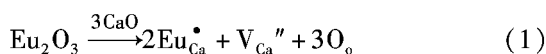


图 1 $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 : x\text{Eu}^{3+}$ 系列样品的 X-射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared

$\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 : x\text{Eu}^{3+}$ samples



过多的离子缺陷将遏制 Eu^{3+} 对 Ca^{2+} 的进一步取代,这一观点通过电荷补偿剂 Na^+ 的引入可消除离子缺陷并促进 Eu^{3+} 对 Ca^{2+} 的进一步取代得到验证。

图 2 给出了笔者用固相法在 1 200 °C 制备的 $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2 : 0.3\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) 系列样品的 X-射线衍射图。由图 2 可见,当 $y = 0$ 时,即 $\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2 : 0.3\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.3$) 的 XRD 图仍在 $2\theta = 28.2^\circ$ 、 29.0° 、 31.6° 处有杂质峰。而当有部分 Na^+ 取代 $\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2 : 0.3\text{Eu}^{3+}$ 中的 Ca^{2+} 后($y > 0.1$),各样品的 XRD 衍射峰位置与标准卡片 JCPDS70-2065 符合良好,杂质峰消失,表明 Na^+ 的掺入促进了 Eu^{3+} 对 Ca^{2+} 的进一步取代,实现了完全固溶。这是因为, Na^+ 作为电荷补偿剂可以通过式(3)(4)产生 Na_i^{\bullet} 或 $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$:

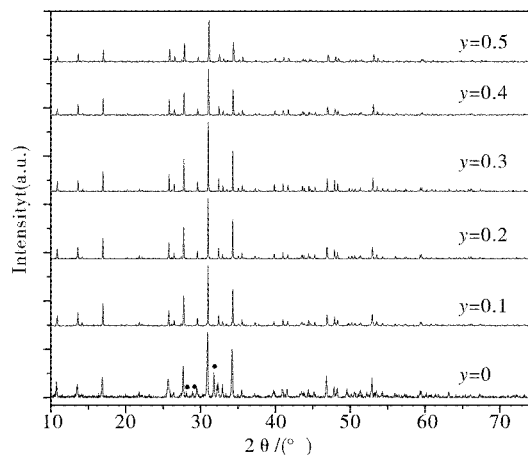
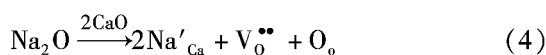
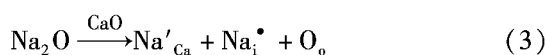


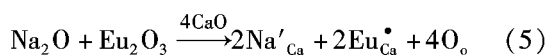
图 2 $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2 : 0.3\text{Eu}^{3+}$ 系列样品的 X-射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of as-prepared

$\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2 : 0.3\text{Eu}^{3+}$ samples



而 Na_i^{\bullet} 和 $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ 可以分别与通过方程式(1)和(2)产生的 V_{Ca}'' 与 O_i'' 反应以消除由不等价取代所产生的离子缺陷,即电荷补偿。由图 2 还可以看到,当 $y \leq 0.3$ 时,随着 y 值的增大,样品的衍射峰强度有所增强,在 $y = 0.3$ 时最强,之后在 $y > 0.3$ 时随着 y 值的增大又有一定程度的减弱。这是因为,理论上当 $y = 0.3$ 时电荷补偿完成,反应方程式如式(5)。



此时理论上无离子缺陷存在,XRD 衍射峰强度最强。

2.2 $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 : x\text{Eu}^{3+}$ 发光性质分析

$\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 : x\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.9$) 系列样品在 613 nm 监控下的激发光谱和在 394 nm 激发下的发射光谱的光谱形状和峰位置基本保持不变,作为例子,图 3 给出了 $\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2 : 0.3\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱(a)和发射光谱(b)。由图 3 可

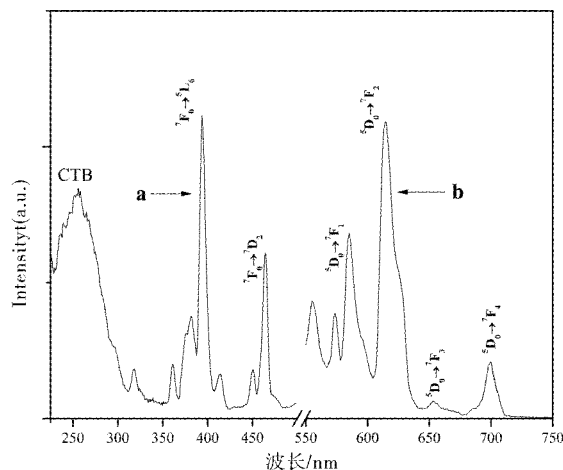


图 3 $\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱 a ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$) 和发射光谱 b ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$)。

Fig. 3 Excitation and emission spectra of as-prepared

$\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ phosphors

($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$)

见,在 613 nm 监控下, $\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱由分布在 220 ~ 310 nm 之间的一个宽激发带和分布在 310 ~ 500 nm 之间的几个锐线状激发峰组成,前者属于 $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 电荷迁移带 (CTB) 吸收,后者属于 Eu^{3+} 的 f-f 跃迁,其中,394 nm 和 465 nm 处的激发峰分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 跃迁^[11]。如图 3 所示, $\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 在 394 nm 激发下的发射光谱由分布于 550 ~ 750 nm 之间的、峰值分别位于 595、613、654 和 700 nm 的 4 个发射峰组成。这 4 个发射峰分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) 跃迁^[11]。其中,峰值位于 613 nm 的红光发射归属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁,是由 Eu^{3+} 占据了基质晶格中的非中心对称格位并打破宇称选择定则所引起的^[12]。其跃迁强度依赖于晶格环境的对称性,对称性越强,强度越弱。而峰值位于 595 nm 的橙光发射归属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁,该跃迁对晶格环境的对称性不敏感^[12]。613 nm 处的红光发射强度高于 595 nm 处的橙光发射强度,表明 Eu^{3+} 在 $\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 中占据了非中心对称的格位。不同样品的红光发射与橙光发射的强度比值 (红橙比, R/O 比) 变化将定量反映 Eu^{3+} 周围晶格环境的中心对称性变化,该比值越高,表示对称性越低。

图 4 给出了在 394 nm 激发下 $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.9$) 系列荧光粉样品在 613 nm 处的相对发射强度与 Eu^{3+} 浓度之间的关系,其中 $\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ (即 $x = 0.3$) 的发射强度被指定为 1。由图 4 可以发现,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度

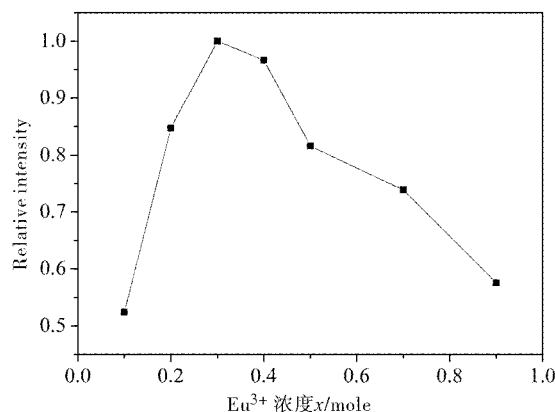


图 4 $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.9$) 系列样品的相对发射强度与 Eu^{3+} 浓度之间的关系 ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$)

Fig. 4 Relative emission intensity of $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:$

$x\text{Eu}^{3+}$ phosphors ($0 \leq x \leq 0.9$) as a function

of Eu^{3+} concentration ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$)

(即 x 值) 的增大, $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ 系列样品的发射强度呈现先增强后减弱的趋势,在 $x = 0.3$ 时达到最强。这种现象可以从两个方面来解释^[13]: 一方面,由于 Eu^{3+} 取代 Ca^{2+} 为不等价取代,需产生离子缺陷以达到电价平衡 (见方程式 1、2),在 Eu^{3+} 浓度较大的情况下,过多的离子缺陷容易造成晶格畸变并对发光产生不利的影响;另一方面,在 Eu^{3+} 浓度较大时,激活剂离子之间的平均距离缩短,容易发生非辐射能量传递,形成浓度淬灭。根据以上结论,确定 Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度为 $x = 0.3$,即 $\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 。

2.3 $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 发光性质分析

$\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) 系列样品的激发光谱和发射光谱与 $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ 系列样品的基本相似,其光谱形状和峰值位置基本保持不变。作为例子,图 5 给出了 $\text{Ca}_{2.3}\text{Na}_{0.4}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 在 613 nm 监控下的激发光谱 (a) 和在 394 nm 激发下的发射光谱 (b)。

图 6 为在 394 nm 激发下 $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) 系列荧光粉样品在 613 nm 处的相对发射强度与 Na^+ 浓度之间的关系,其中 $\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ (即 $y = 0$) 的发射强度被指定为 1。由图 6 可见,随着 Na^+ 掺杂浓度 (即 y 值) 的增大, $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 系列样品的发射强度也呈现先增强后减弱的趋势,在 $y = 0.4$ 时达到最强,其强度达到未进行电荷补偿的 $\text{Ca}_{2.7}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 强度的 2.9 倍,表明通过引入电荷补偿剂 Na^+ 可以大幅提高荧光粉的发光性能。当 Na^+ 掺杂浓度较大 ($y > 0.4$) 时,发射强度

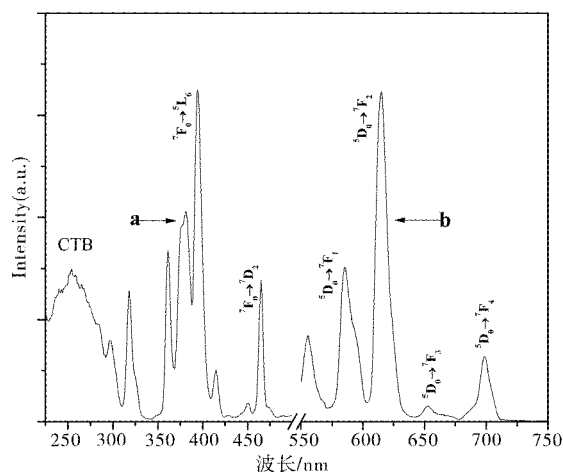


图5 $\text{Ca}_{2.3}\text{Na}_{0.4}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱 a ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$) 和发射光谱 b ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$)

Fig. 5 Excitation and emission spectra of as-prepared $\text{Ca}_{2.3}\text{Na}_{0.4}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ phosphors ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$)

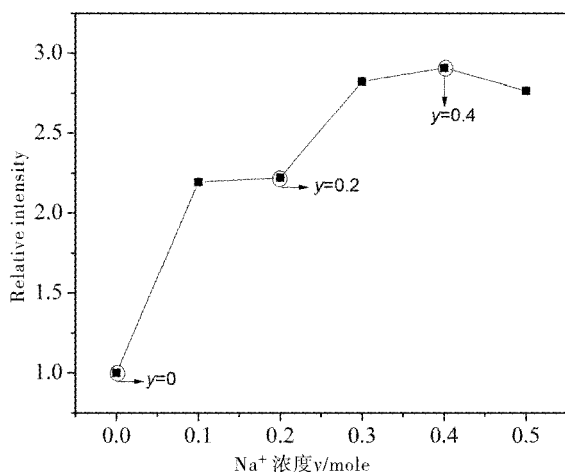


图6 $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) 系列样品的相对发射强度与 Na^+ 浓度之间的关系 ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$)

Fig. 6 Relative emission intensity of $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ phosphors ($0 \leq y \leq 0.5$) as a function of Na^+ concentration ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$)

有一定程度减弱,是因为此时出现 Na^+ 对 Ca^{2+} 的不等价取代并产生额外的 Na_i^\bullet 或 $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ (见方程式 3、4), 这些缺陷浓度较大时同样会破坏化学计量比, 产生晶格畸变, 并对发光性能产生不利影响: 如 Na_i^\bullet 或 $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ 的存在将缩短阳离子的平均间距, 这样 Eu^{3+} 之间的非辐射能量传递的可能性就会增大, 从而使发射强度降低. 根据前面的分析, 当 $y = 0.3$ 时理论上的电荷补偿已经完成 (见方程式 5). 继续增大 y 值到 0.4, 其发射强度相对 $y = 0.3$ 时还有一定程度的增强可以用系列样品红橙比的变化来解释.

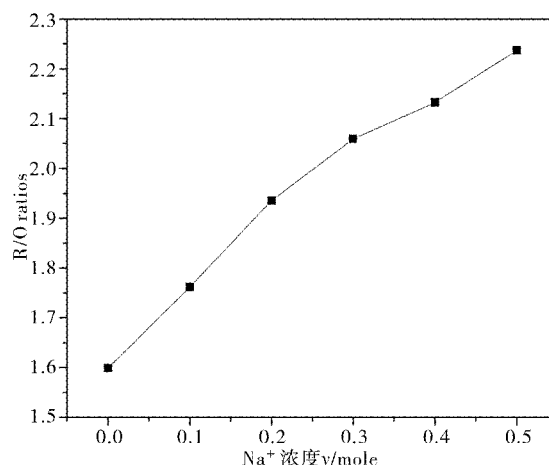


图7 $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) 系列样品发射光谱的红橙比与 Na^+ 浓度之间的关系 ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$)

Fig. 7 Effects of Na^+ concentrations on the R/O ratios of $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) phosphors ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$)

图7给出了 $\text{Ca}_{2.7-y}\text{Na}_y(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) 系列样品在 394 nm 激发下的红光发射 (613 nm) 强度与橙光发射 (595 nm) 强度的比值. 由图7可见, 随着 Na^+ 掺杂浓度 (即 y 值) 的增大, 红橙比的比值呈显著增大趋势, 表明 Eu^{3+} 所处晶格环境的中心对称性的减弱. 由于红光发射与中心对称性成反比, 而橙光发射基本与中心对称性无关, 因此, 电荷补偿剂 Na^+ 的掺入还可以调整微观结构的中心对称性, 有利于进一步消除 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁的字称选择定则, 使 613 nm 处的红光发射强度得到增强. 然而, 根据之前分析, 过量 Na^+ 的掺入又会产生离子缺陷从而破坏基质的化学计量比, 并对发光性能产生不利影响. 两个方面原因共同作用的结果, 即如图6所示的发射强度先增强后减弱、最大发射强度出现在 $y = 0.4$ 而不是 0.3.

3 结 语

本研究采用高温固相法制备了 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉, 考察了其发光性质和激活剂 Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度, 并研究了电荷补偿剂 Na^+ 对荧光粉发光性质的影响. 结果表明, 荧光粉的激发光谱包括 $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 电荷迁移带和 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁, 其中, 对应于 Eu^{3+} 的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 跃迁并位于 394 nm 的激发峰具有最大强度; 发射光谱由归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) 跃迁的四个发射峰组成, 其中, 对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁并位于 613 nm 的发射峰具有最大强度. 当激活剂 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 $x = 0.3$ 时, $\text{Ca}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ 具有最大的

发射强度. 电荷补偿剂 Na^+ 的掺入可以有效提高荧光粉的发射强度, 荧光粉的最佳化学组成为 $\text{Ca}_{2.3}\text{Na}_{0.4}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$, 其发射强度是电荷补偿前荧光粉发射强度的 2.9 倍. 电荷补偿的微观机制包括缺陷反应以消除晶格畸变和降低晶格中心对称性以增强红光发射等两个方面.

参考文献:

- [1] 刘建雄. 我国磷矿资源开发利用趋势分析与展望 [J]. 磷肥与复肥, 2009(2): 1-4.
- [2] 李成秀, 文书明. 我国磷矿选矿现状及其进展 [J]. 矿产综合利用, 2010(2): 22-25.
- [3] William M Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto. Phosphor handbook (2nd Edition) [M]. CRC Press, Boca Raton, 2007: 533.
- [4] Cees Ronda. Luminescence: From theory to applications [M]. WILEY - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008: 179.
- [5] 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 251.
- [6] 余宪恩. 实用发光材料 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008.
- [7] Shyue Ming Jang, Teng-Ming Chen. Luminescence and energy transfer mechanism in $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2009, 156(7): 165-169.
- [8] Yu Sheng Tang, Shu Fen Hu, Chun Che Lin, et al. Thermally stable luminescence of $\text{K}_2\text{SrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light UV light-emitting diodes [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(15): 1-4.
- [9] KN Shinde, SJ Dhoble, Animesh Kumar. Combustion synthesis of Ce^{3+} , Eu^{3+} and Dy^{3+} activated NaCaPO_4 phosphors [J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(6): 527-535.
- [10] Rambabu U, Munirathnam N R, Prakash T L, et al. Emission spectra of $\text{LnPO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$; $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$ and Ce) powder phosphors [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 78: 160-169.
- [11] Blasse G, Geiabmaier B C. Luminescent materials [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1994: 41.
- [12] Zhengliang Wang, Hongbin Liang, Menglian Gong, et al. Novel red phosphor of Bi^{3+} , Sm^{3+} co-activated $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ [J]. Optical Materials, 2007, 29(7): 896-900.
- [13] Zhan Hui Zhang, Qiang Huang, Xu Zhao, et al. Enhanced red emission of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor by structural adjustment for white light-emitting diodes application [J]. Physica Status Solidi A, 2009, 206(12): 2839-2843.

Preparation of red-emitting Eu - Doped tertiary calcium phosphate phosphor and its charge compensation

CHEN Li¹, ZHANG Zhan-hui¹, GUO De-xing², CAI Ke-qin², LIU Heng¹,
CHEN Ya-nan¹, HUANG Zhi-liang¹

(1 School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2 Development Center of New Products, Foshan Red Lion Ceramic Co., LTD., Foshan 52031, China)

Abstract: We prepared red-emitting $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor by solid-state reaction at 1 200 °C. The methods of X-ray diffraction and photoluminescence analysis were used to investigate the crystal phases, luminescent properties and optimal Eu^{3+} doping concentration. It showed that Eu^{3+} occupied the sites of Ca^{2+} in the lattice structure, for the diversity of their ionic radius, luminescent properties was effected by the serious lattice distortion. To further improve the luminescent intensity, we incorporated Na^+ acting as a charge compensator into the phosphor. According to the effects of Na^+ concentration on the luminescent properties, it was found that the red emission intensity of charge compensated phosphor was about 2.9 times of that of the phosphor without charge compensation. $\text{Ca}_{2.3}\text{Na}_{0.4}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ was determined to be the composition with the strongest emission intensity. According to the formation and reaction of defect, and the changes of the site centrosymmetry for activator, we proposed the mechanism about charge compensation, which mainly included removing lattice distortion by defect reaction, and improving the red emission by weakening the site centrosymmetry for cations.

Key words: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$; red-emitting phosphor; solid-state reaction; luminescent properties; charge compensation

本文编辑: 龚晓宁