

文章编号:1671-6833(2009)01-0115-05

# LED 红色荧光材料 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-1.5y}\text{MoO}_4:y\text{Eu}^{3+}$ 的制备及荧光性能的研究

曹发斌<sup>1,2</sup>, 田彦文<sup>1</sup>, 陈永杰<sup>2</sup>, 肖林久<sup>2</sup>, 吴 茜<sup>2</sup>

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2 沈阳化工学院 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘 要:** 采用高温动态球磨固相法, 利用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为助熔剂(一种或几种), 制备了具有低维结构的红色 LED 荧光粉体  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-1.5y}\text{MoO}_4:y\text{Eu}^{3+}$ 。研究了助熔剂用量和种类、基质材料中  $\text{Ca}^{2+}$  的含量、合成的温度、反应时间及发光中心  $\text{Eu}^{3+}$  浓度对荧光材料晶体结构和发光性能的影响。研究结果表明最佳工艺条件为: 助熔剂 0.24  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 0.38  $\text{K}_2\text{CO}_3$  - 0.38  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的较佳用量摩尔分数为 6 mol%、 $\text{Eu}^{3+}$  浓度 8 mol%、 $\text{Ca}^{2+}$  摩尔分数 60 mol%、反应温度 900 °C 和反应时间 2 h。光谱测试结果表明, 该荧光材料可被 311 nm、395 nm 和 465 nm 有效激发, 发射峰在 616 nm 处。395 nm 和 465 nm 与当前广泛应用的紫外和蓝光 LED 芯片的输出光波长相匹配。

**关键词:**  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-1.5y}\text{MoO}_4:y\text{Eu}^{3+}$ ; LED; 红色荧光粉; 助熔剂

**中图分类号:** U 414 **文献标识码:** A

## 0 引言

在过去几年中, 稀土钼酸盐在许多方面的优良性能已引起人们很大的兴趣<sup>[1-2]</sup>, 例如固相反应合成的 GaN 基半导体材料, 在发光效率方面已取得了突破性进展, GaN 基二极管发出明亮的紫蓝色光, 它可以被用来激发激发峰在波长较长的荧光粉。然而上述材料至少存在着三个缺点: 首先, 当降低低温时荧光材料的发光效率下降很快; 其次, 在可见光谱红色区域中输出的光效率有严重缺陷(特别是 600 nm 以上)。所以, 最重要的是生产出令人期待的红色荧光材料, 它可以弥补白光 LEDs 在红色成分方面的缺陷。另外, 被红色荧光粉覆盖的 UV-LED 芯片也是一种产生白光的可行方法, 它需要一种高效稳定的红色荧光粉。但是, 现今白光 LED 用红色荧光粉在商业应用上也只局限于  $\text{Eu}^{3+}$  激活的硫化物。这种硫化物荧光粉在紫外到可见光激发下, 化学稳定性差, 发光效率低。

众所周知, 白光 LED 是利用红色荧光材料在蓝色二极管发射光的激发下组合成的, 荧光粉对蓝光应有足够的吸收, 在紫外到可见光激发下量

子产率高, 在发射带的半峰宽范围内, 可能有较高的荧光输出。解决问题的首选材料是在近紫外光范围内应有宽而强的电荷转移吸收带, 如钒酸盐、钼酸盐和钨酸盐等, 氧原子→金属原子的电荷转移带较强, 在紫外光的激发下, 能量通过非辐射方式向激活离子转移。基于上述条件,  $\text{Eu}^{3+}$  应是最好的激活剂之一。为了探询出较好的合成方法和理想的红色发光材料, Y. S. HU 等<sup>[3-6]</sup>提到的  $\text{AMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  在被 394 nm 激发在 616 nm 处有红色发射, 并研究了它们的荧光性能。Neeraj 等<sup>[7-11]</sup>通过固相反应, 来改进了  $\text{Eu}^{3+}$  激活的  $\text{AB}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$  和  $\text{ABMoO}_4$ 。在此类体系中, 中心金属离子 Mo 与 4 个  $\text{O}^{2-}$  整合成键, 具有四面体对称性。而且,  $\text{MoO}_4^{2-}$  具有相对稳定的体系, 是首选的基质材料。作者采用  $\text{Eu}^{3+}$  为发光中心离子, 利用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为助熔剂(一种或几种), 制备  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-1.5y}\text{MoO}_4:y\text{Eu}^{3+}$  红色 LED 荧光粉体。

## 1 实验部分

利用高温动态球磨固相法合成一系列荧光

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-30

基金项目: 辽宁省科技攻关计划资助项目(2006223004); 沈阳市科技计划(10633070)

作者简介: 曹发斌(1974-), 男, 安徽无为, 讲师, 东北大学博士生。研究方向: 发光材料及化工产品过程的研究等。

粉.按化学计量称取一定量的  $\text{CaO}$  (分析纯),  $\text{SrCO}_3$  (分析纯),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (纯度 99.99%),  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  (分析纯),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (分析纯),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (分析纯) 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (分析纯) 的混合物.混合研磨均匀,置于干燥器中干燥 30 min,在 500 ~ 600  $^{\circ}\text{C}$  下预煅烧 4 h,再于自制动态球磨炉中,在通空气情况下,加热到一定温度,恒温煅烧一段时间,然后在空气中自然冷却取样.在室温下,将粉体倒入盛有 1% ~ 3% 的稀酸溶液中,超声波搅拌 1 ~ 3 h 后,静止过滤,用去离子水洗多次,置烘箱中于 110  $^{\circ}\text{C}$  下烘干接着粉末被混合均匀.

晶体结构采用日本 D/max-rA 型,在阳极电压为 40 kV 和电流为 250 mA 条件下,对其进行 XRD 测定,阳极金属为 Cu 靶.在室温下用 F-4600 荧光光谱仪测定激发和发射光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

图 1 给出了在 900  $^{\circ}\text{C}$  下反应 2 h 合成的  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  的 X 射线衍射谱图和  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MoO}_4$  标准 X 射线衍射谱图.由 JCPDS 卡片知  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MoO}_4$  具有四方晶格结构,晶格参数为  $a = 0.5326\text{ nm}$ ,  $c = 1.202\text{ nm}$ ;  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  也具有四方晶格结构,晶格常数为  $a = 0.5309\text{ nm}$ ,  $c = 1.1734\text{ nm}$ .说明 Ca 和 Sr 在基质晶格中比重的变化并没有改变主晶格的类型,只是晶格常数略有增加.这是由于  $\text{Sr}^{2+}$  (0.113 nm) 的离子半径比  $\text{Ca}^{2+}$  (0.099 nm) 和  $\text{Eu}^{3+}$  (0.109 nm) 大,当  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  在晶格中部分取代  $\text{Sr}^{2+}$  占据了相应的晶格位置后,晶格体积减小,表现在晶格参数的线性递减.

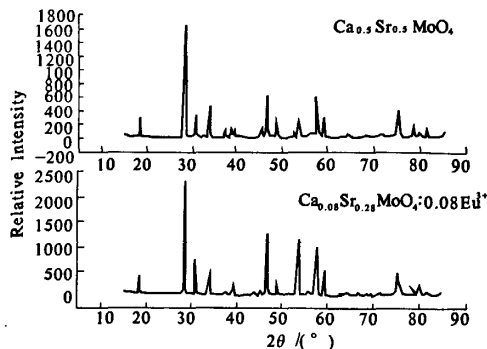


图 1  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$

$\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MoO}_4$  的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD of  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MoO}_4$

### 2.2 激发和发射光谱

$\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  在 311 nm、395 nm 和 465 nm 激发下的发射光谱具有相同的光谱形状(见图 3).由图 2 和 3 知,  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱为一组尖峰,为  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射.在发射光谱中荧光材料可被 311 nm、395 nm 和 465 nm 光有效激发,发射的主峰波长位于 616 nm.616 nm 的红光来源于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁.由于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  为对周围环境敏感的电偶极跃迁,为发射峰中强度的主要体现,说明  $\text{Eu}^{3+}$  在荧光粉体的晶格中占据了非对称中心位置<sup>[10]</sup>.从图 2 知,  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  样品的激发光谱中可以看出,激发光谱在 220 ~ 355 nm 的宽带激发来自于电荷迁移带( $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ ),355 ~ 500 nm 的窄峰属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $f-f$  跃迁(395 nm 处的激发峰源于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  跃迁,465 nm 处的激发峰属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ).

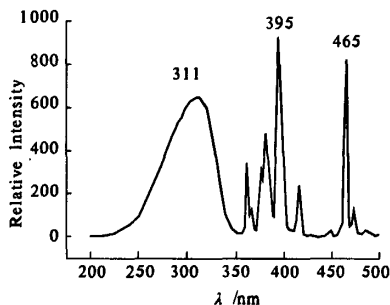


图 2  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$

$\text{Eu}^{3+}$  在 616 nm 监控下的激发光谱

Fig. 2 The excitation spectra of  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  monitored at 616 nm

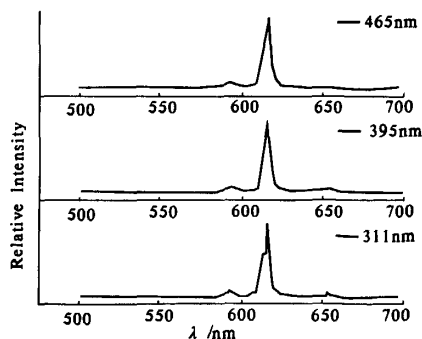


图 3 在 311 nm、395 nm 和 465 nm 激发下,  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱

Fig. 3 The emission spectra of  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  under 311 nm, 395 nm and 465 nm excitation

### 2.3 $\text{Ca}^{2+}$ 含量对 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.88-x}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$ 发光强度的影响

从图 4 上可看出,当  $x = 35, 40, 45, 55, 60$  和  $70\text{mol}\%$  时,在一定范围内随  $\text{Ca}^{2+}$  含量的增加,目标材料的发射光谱发光相对强度在  $616\text{ nm}$  处增强( $\lambda_{\text{ex}} = 395\text{ nm}$ );当  $x = 60\text{ mol}\%$  时,即合成的目标材料为  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$ ,此时晶格的类型并没改变,晶格的各项参数达到一个最佳值,比如晶格大小,周围电子排布和电子旋转方向等都更适合  $\text{Eu}^{3+}$  的进入,利于发光材料的强度的增加.另外,随基质材料中  $\text{Ca}^{2+}$  含量的增加,激发和发射波长发生红移(在其它工作中已研究).

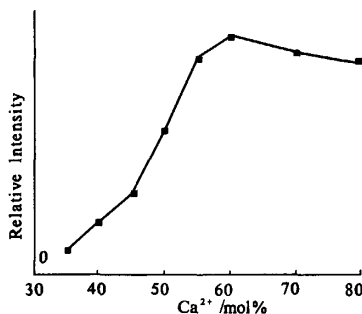


图 4  $\text{Ca}^{2+}$  含量对  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.88-x}$

$\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  发光强度的影响

Fig. 4 The intensity of emission spectra of  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  with different  $\text{Ca}^{2+}$  concentration

### 2.4 $\text{Eu}^{3+}$ 离子浓度对 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-1.5y}\text{MoO}_4:y\text{Eu}^{3+}$ 发光强度的影响

图 5 是不同  $\text{Eu}^{3+}$  离子浓度下的  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-1.5y}\text{MoO}_4:y\text{Eu}^{3+}$  的发射光强度变化( $\lambda_{\text{ex}} = 395\text{ nm}$ )情况.当  $y = 2 \sim 8\text{ mol}\%$  时,随  $\text{Eu}^{3+}$  浓度增加发光粉体在约  $616\text{ nm}$  处发光强度增加明显;当  $y > 8\text{ mol}\%$  时,却发现发光粉体在  $616\text{ nm}$  处发光强度随  $\text{Eu}^{3+}$  浓度增加有一定的波动.这是由于在一定范围内,随  $\text{Eu}^{3+}$  离子浓度的增加,发光材料中发光中心数增加,有利于  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-1.5y}\text{MoO}_4:y\text{Eu}^{3+}$  在  $616\text{ nm}$  处发光强度的增加,当达到一定值后,  $\text{Eu}^{3+}$  离子浓度再增加,发光中心数增长速度低于淬灭中心数的增加速度,导致可跃迁的电子数量反而减少,即发光中心数量减少的缘故.另外,从荧光学原理来讲,当激活离子浓度很高时,有可能两个或更多个激活离子  $\text{Eu}^{3+}$  共处于同一个晶胞中,使该晶胞内的对称性晶体场强度增强,不对称晶体场力有所减弱.当两个离子的形变能相同,产生同离子互斥作用,使它们各自的形变程度都

遭到削弱,进而导致发光效率降低.

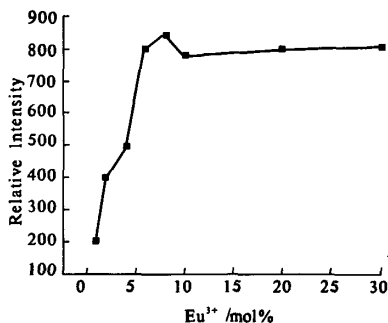


图 5  $\text{Eu}^{3+}$  离子浓度对

$\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-1.5y}\text{MoO}_4:y\text{Eu}^{3+}$  的发光强度的影响

Fig. 5 The intensity of emission spectra of  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  with different  $\text{Eu}^{3+}$  concentration

### 2.5 反应温度对 $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$ 发光强度的影响

图 6 是在不同温度下反应  $2\text{ h}$  合成的  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  的发射光强度( $\lambda_{\text{ex}} = 395\text{ nm}$ ).当  $t = 600 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$  时,随合成温度的升高,红色荧光材料的发光强度也逐渐增强,粉体为粉红色、脆性较大;当  $t < 500\text{ }^\circ\text{C}$  时原料已经不能正常反应;当  $t > 1000\text{ }^\circ\text{C}$  时,合成的粉体为褐色或黑色的,硬度大,被  $395\text{ nm}$  波长的光激发在  $616\text{ nm}$  处只有较弱的红光发射.

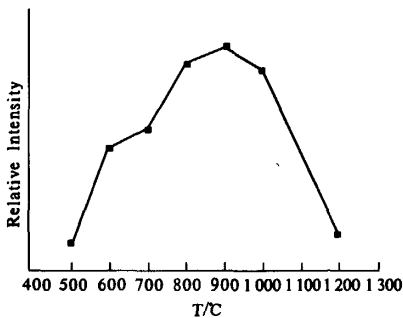


图 6 反应温度对  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}$

$\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  的发光强度的影响

Fig. 6 The intensity of emission spectra of  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  with different reaction temperature

### 2.6 反应时间对 $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$ 发光强度的影响

图 7 为当  $\text{Eu}^{3+}$  离子浓度为  $8\text{ mol}\%$ 、反应温度为  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时,改变反应时间对合成的  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  的发光强度的影响( $\lambda_{\text{ex}} = 395\text{ nm}$ ).当  $t = 0 \sim 2\text{ h}$ ,从图中可以看出,随着反应时间的延长,荧光粉的发光强度有明显规律性提高,

当  $t = 2$  h 时,合成的荧光体系在 616 nm 处发射强度较大;当  $t > 2$  h 时,荧光体系的发光强度反而下降,这可能是:①随反应时间延长,发生团聚,晶体颗粒长大,降低了粉体发光强度;②生成的粉体在长时间的高温环境中发生了可逆反应或发生了进一步反应,如生成了亚钼酸盐、钼酸盐、二钼酸及四钼酸盐等的其它物质,降低了荧光粉体在 616 nm 处的发光强度。

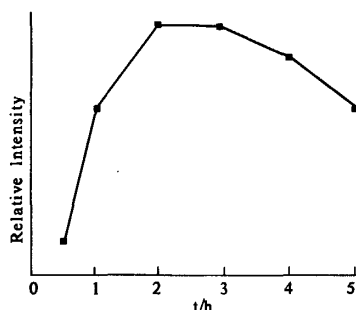


图7 反应时间对  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}$

$\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  发光强度的影响

Fig. 7 The intensity of emission spectra of  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}$

$\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  with different reaction time

## 2.7 助熔剂对 $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$ 发光强度的影响

图8是不同助熔剂种类和用量下  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  荧光粉体在 616 nm 处的发射光强度( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  nm).从图中可看出,当分别使用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为助熔剂时,助熔剂用量在 0~6 mol% 内,随加入用量的增加,荧光体系发光强度在 616 nm 处有了显著提高;当助熔剂用量大于 6 mol% 时,荧光体系发光强度反而有一定下降.这说明助熔剂用量在一定范围内,利于  $\text{Eu}^{3+}$  更易进入晶格内,形成较稳定的发光中

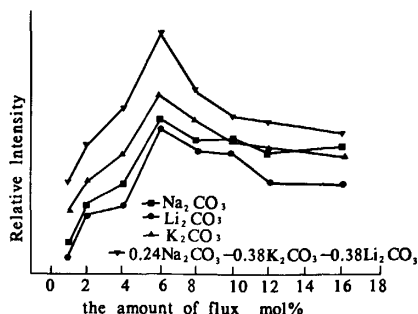


图8 助熔剂种类和用量对  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}\text{MoO}_4:0.08$

$\text{Eu}^{3+}$  的发光强度的影响

Fig. 8 The intensity of emission spectra of  $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.28}$

$\text{MoO}_4:0.08\text{Eu}^{3+}$  with different type and amount of reflux

心.另外,随  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  离子半径的增大,有利于发光体系晶体体积增长,晶格附着力增强,表现在合成的荧光粉的发光强度有所增强.当助熔剂为  $0.24\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0.38\text{K}_2\text{CO}_3 - 0.38\text{Li}_2\text{CO}_3$  时,助熔剂用量为 6 mol%,荧光体系在 616 nm 处发光强度最佳.

## 3 结论

采用高温动态球磨固相法制备了  $\text{Eu}^{3+}$  激活的钼酸盐红色荧光粉,并研究了工艺条件对它的发光强度的影响.适当的助熔剂种类和用量能明显提高粉体的发光强度,最佳助熔剂为  $0.24\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0.38\text{K}_2\text{CO}_3 - 0.38\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,用量为 6 mol%.在 395 nm 激发下、在不同的  $\text{Eu}^{3+}$  浓度、 $\text{Ca}^{2+}$  含量、反应温度和反应时间下合成样品的发射光谱研究表明,最佳值分别为 8 mol%、60 mol%、900 °C 和 2 h.该荧光材料可被 311 nm、395 nm 和 465 nm 有效激发,发射峰在 616 nm (纯红色).395 nm 和 465 nm 与当前广泛应用的紫外和蓝光 LED 芯片的输出光波长相匹配.

## 参考文献:

- [1] SAITO N, SONOYAMA N, SAKATA T. Analysis of the excitation and emission spectra of tungstates and molybdate[J]. Bull. Chem. Soc. Jap., 1996, 69: 2191-2194.
- [2] GOLUBOVIC A, NIKOLIC S, GAJIC R, et al. The growth of Nd:  $\text{CaWO}_4$  single crystals[J]. J. Serb. Chem. Soc. 2003, 68(12):1001-1009.
- [3] HU Y S, ZHUANG W D, YE H Q, et al. A novel red phosphor for white light emitting diodes[J]. J. Alloys Compd., 2005, 390: 226-229.
- [4] WANG Z L, LIANG H B, ZHOU L Y, et al.  $\text{NaEu}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}(\text{MoO}_4)_2$  as a promising red-emitting phosphor for LED solid-state lighting prepared by the Pechini process[J]. J. Lumin., 2008, 128(1): 147-154.
- [5] ZHAO X X, WANG X J, CHEN B J, et al. Photoluminescence characteristics of  $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9:\text{Eu}$  phosphor particles by solid state reaction method[J]. J. Rare Earths, 2007, 25(1): 15-18.
- [6] WANG X X, XIAN Y L, SHI J X, et al. The potential red emitting  $\text{Gd}_2\text{Eu}(\text{WO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$  phosphors for UV InGaN-based light-emitting diode[J]. Mater. Sci. Eng. B, 2007, 140(1-2): 69-72.
- [7] NEERAJ S, KIJIMA N, CHEETHAM A K. Novel red

- phosphors for solid - state lighting: the system  $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:y\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$ ) [J]. Chem. Phys. Lett., 2004, 387(1-3): 2-6.
- [8] WANG Q M, YAN B. Hydrothermal mild synthesis of microrod crystalline  $\text{Y}_x\text{Gd}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3:y\text{Eu}^{3+}$  phosphors derived from facile co - precipitation precursors [J]. Mater. Chem. Phys., 2005, 94(2-3): 241-244.
- [9] WANG Z L, LIANG H B, GONG M L, et al. Novel red phosphor of  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  co - activated  $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$  [J]. Opti. Mater., 2007, 29(7): 896-900.
- [10] WANG Z L, LIANG H B, GONG M L, et al. The red phosphor  $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$  prepared by the combustion method [J]. Mater. Lett., 2008, 6(4-5): 619-622.
- [11] WANG Z L, LIANG H B, ZHOU L Y, et al. Luminescence of  $(\text{Li}_{0.333}\text{Na}_{0.334}\text{K}_{0.333})-\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$  and its application in near UV  $\text{InGaN}$  - based light - emitting diode [J]. Chem. Phys. Lett., 2005, 412(4-6): 313-316.

### Luminescence Properties and Preparation of Novel Red Phosphors $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-1.5y}\text{MoO}_4:y\text{Eu}^{3+}$

CAO Fa - bin<sup>1,2</sup>, TIAN Yan - wen<sup>1</sup>, CHEN Yong - jie<sup>2</sup>, XIAO Lin - jiu<sup>2</sup>, WU Qian<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:**  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-1.5y}\text{MoO}_4:y\text{Eu}^{3+}$  red phosphors were prepared by solid - state reaction using  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  or  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (one or some types) for LED. The effect of content and kind of flux,  $\text{Ca}^{2+}$  concentration, synthesis temperature, reaction time and  $\text{Eu}^{3+}$  concentration were studied for the properties of luminescence and crystal structure of red phosphors. The results show that the optimum reaction condition are 6 percent of employed reflux content, which is  $0.24\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0.38\text{K}_2\text{CO}_3 - 0.38\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 8 percent of  $\text{Eu}^{3+}$  concentration, 60 percent of  $\text{Ca}^{2+}$  content of host lattice,  $900^\circ\text{C}$  of reaction temperature and 2 h of reaction time. The photoluminescence spectra show the red - emitting phosphors are effectively excited at 616 nm by 311 nm, 395 nm and 465 nm. The wavelengths of 395 nm and 465 nm nicely match the widely applied emission wavelengths of ultraviolet or blue LED chips.

**Key words:**  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-1.5y}\text{MoO}_4:y\text{Eu}^{3+}$ ; LED; red emitting phosphors; flux reagent