

共取代策略增强 $\text{NaLaCaTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 的发光性能 及在白光发光二极管中的应用

赵 兵¹, 茹晶晶¹, 郭飞云², 郭诗莹¹

(1. 宁德师范学院, 绿色能源与环境催化福建省高校重点实验室, 福建 宁德 352100;

2. 福州大学化学学院, 福州 350108)

摘 要: 高效和热稳定的红色荧光粉能够有效改善荧光粉转换型白光发光二极管的性能。采用高温固相反应法制备了一系列新型的 $\text{NaLaCaTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉。在 395 nm 激发下, $\text{NaLaCaTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 样品呈现出 Eu^{3+} 的特征跃迁峰。通过 $[\text{Na}^+-\text{La}^{3+}]$ 取代 $[\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}]$ 离子对的共取代策略, NaLaCaTeO_6 中 Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度提高至 60% (摩尔分数), 该荧光粉的色纯度和内量子效率分别高达 99.87% 和 67.6%。另外, 该荧光粉的发光强度和热稳定性比取代前的 $\text{Ca}_3\text{TeO}_6:0.2\text{Eu}^{3+}$ 样品也有明显提升, 在 420 K 时的发射强度仍保持在 300 K 时的 91.7%。所制备的白光 LED 显色指数 R_a 为 80.6, CIE 色度坐标为 (0.3176, 0.3340), 表明所制备的 $\text{NaLaCaTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉在固态照明中具有广泛的应用前景。

关键词: 共取代; 发光; 荧光粉; 热稳定性

中图分类号: TQ422; TN312.8 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)02-0257-10

网络出版时间: 2024-08-28



荧光粉转换型白光发光二极管 (pc-WLEDs) 因其固有的能效、耐用性和环境友好性等优点, 在照明、显示器、汽车、医疗等行业中得到了广泛的应用^[1-5]。尤其在照明器件中, 它们是实现高效节能照明的关键。自 20 世纪 90 年代以来, 主要采用蓝光 LED 芯片+黄色荧光粉的方式来实现白光, 这种方式虽然能够充分利用 LED 的高效率和荧光粉的光谱变换特性^[6-7], 但也面临着显色指数低 (CRI)、红色成分缺乏导致的色温难以调节等挑战。此外, 芯片发出的蓝光也会带来潜在的健康风险。目前, 常见的商用红色荧光粉主要包括 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 掺杂的氮化物, 如 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ^[8]、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ^[9]、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}^{3+}$ ^[10] 以及 Mn^{4+} 掺杂的氟化物 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ^[11]。然而, 在这些氮化物荧光粉的合成过程中, 往往需要高温高压的苛刻条件。而在氟化物荧光粉的合成中, 通常涉及使用有毒的氢氟酸溶液作为原料, 从而限制了此类材料的广泛应用。为了开发具有高显色指数和合适色温的白光 LED 以满足照明和显示技术的迫

切需求, 探索能够被近紫外光有效激发、且具有高效率 and 优异热稳定性的新型红色荧光粉成为目前发展的新趋势。

Eu^{3+} 作为一种典型的红色发光材料激活剂, 其在约 395 nm 处的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 跃迁吸收能够与近紫外 (n-UV) 芯片很好地匹配。与氮化物和氟化物相比, Eu^{3+} 激活的氧化物红色荧光粉不仅具有环境友好的优点, 同时还具有制备简便、热稳定性高、耐腐蚀性强等特点^[12-14]。另外, 合适的基质结构在有效增强 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 超敏跃迁中起着至关重要的作用, 这也是实现高亮度红光发射的基础。磷酸盐基氧化物材料因其优异的物理化学稳定性和低声子能量, 有望超越镧系离子的非辐射衰变, 被认为是稀土离子的特殊发光基质候选者, 广泛应用于 WLED、防伪、安全油墨等领域^[15-18]。近年来, 钙钛矿型磷酸盐发光材料因其组成的多样性而备受关注^[19-21]。 Ca_3TeO_6 作为双钙钛矿家族的一员, 结构中的 Ca^{2+} 具有 2 个显著不同的位点: 间隙 Ca 位点 (非反演对

收稿日期: 2024-06-03。 修订日期: 2024-06-28。

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2021J011149); 宁德师范学院专项资助计划科研项目 (2023ZX409)。

第一作者: 赵 兵 (1982—), 男, 硕士, 副教授。

通信作者: 茹晶晶 (1983—), 女, 博士, 高级实验师。

Received date: 2024-06-03. Revised date: 2024-06-28.

First author: ZHAO Bing (1982—), male, Master, Associate Professor.

E-mail: woshizhaobing@outlook.com

Correspondent author: RU Jingjing (1983—), female, Ph.D., Senior Experimentalist.

E-mail: jing3032357@163.com

称中心位点)和八面体 CaO_6 位点(反演对称中心位点)。由于不同位点独特的配位环境,使得 $\text{Ca}_3\text{TeO}_6\text{:Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}$)系列发光材料相继被报道^[22–25]。通常,荧光粉的发射强度与激活离子的数量存在着密切联系。由于 Ln^{3+} 和 Ca^{2+} 之间离子半径和电荷的显著差异,导致 Ln^{3+} 在 $\text{Ca}_3\text{TeO}_6\text{:Ln}^{3+}$ 体系中的掺杂量普遍较低,其发光性能也受到较大影响。

考虑到双钙钛矿化合物组成元素的多样性和结构的可调性,可以通过元素调节来有效调控基质结构的变化,从而设计具有特定功能的发光材料。Xia 等^[26–27]首次提出化学单元共取代的策略,利用 $[\text{Mg}^{2+}\text{--}\text{Si}^{4+}]$ 对 $[\text{Al}^{3+}\text{--}\text{Al}^{3+}]$ 化学单元的共取代,实现了 $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$ 黄长石结构化合物从蓝绿色至黄绿色发光的光谱调控。随后,该团队又在 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_7\text{:Eu}$ 体系中提出了 $[\text{2Ca}^{2+}\text{--}\text{Si}^{4+}]$ 对 $[\text{Eu}^{2+}\text{--}\text{Eu}^{3+}\text{--}\text{Al}^{3+}]$ 的共取代模型,解释了该材料中晶体结构的稳定性与电荷平衡机理^[28]。另外,Guo 等^[29]利用共取代策略,在不发光的 $\text{Sr}_2\text{CaTeO}_6\text{:Mn}^{4+}$ 中,用 $[\text{K}^+\text{--}\text{Y}^{3+}]$ 取代 $[\text{Sr}^{2+}\text{--}\text{Ca}^{2+}]$ 离子对,诱导 $[\text{TeO}_6]$ 八面体产生畸变,从而调整局部晶体场环境,得到了具有特殊发光性能的 $\text{SrKYTeO}_6\text{:Mn}^{4+}$ 荧光粉。

在这些研究成果的启发下,本工作在 Ca_3TeO_6 的基础上,设计并合成了一系列能够被近紫外光有效激发的 $\text{NaLa}_{1-x}\text{CaTeO}_6\text{:xEu}^{3+}$ (NLCT:xEu^{3+}) 荧光粉。考虑到 Eu^{3+} 和 Ca^{2+} 之间明显的离子半径和电荷差异,采用 $[\text{Na}^+\text{--}\text{La}^{3+}]$ 对 $[\text{Ca}^{2+}\text{--}\text{Ca}^{2+}]$ 离子对的共取代策略,通过对基质结构的调控,有效改善 $\text{Ca}_3\text{TeO}_6\text{:Eu}^{3+}$ 样品中 Eu^{3+} 掺杂浓度较低的问题,显著提高了样品的红光发射和热稳定性,同时,也初步探讨了所合成样品在 WLED 领域中的应用。

1 实验

1.1 制备

采用高温固相法合成一系列 NLCT:xEu^{3+} ($0.05 \leq x \leq 1.00$) 样品。所用原料均购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,主要包括 Na_2CO_3 (105.99 g/mol, 99.9%)、 CaCO_3 (100.09 g/mol, 99.9%)、 TeO_2 (159.6 g/mol, 99.99%)、 La_2O_3 (325.84 g/mol, 99.99%)、 Eu_2O_3 (351.93 g/mol, 99.99%), 将原料按照化学计量比准确称量,研磨 30 min 至均匀粉末后,转移至氧化铝坩埚中,并置于 1473 K 的马弗炉中烧结 12 h。冷却至室温,再次研磨至细,即得到目标产物。

1.2 表征

采用布鲁克 D8 Advance X-射线粉末衍射仪对样品进行 XRD 分析,测试电压: 40 kV; 电流: 40 mA。利用 JSM-IT800 扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌、元素组成和分布进行测试分析。采用岛津 UV-2600 光谱仪,以 BaSO_4 为参比,测试了样品的紫外-可见漫反射光谱(DRS)。在日立 F4700 荧光光谱仪上进行了光致发光激发(PLE)、光致发光(PL)和温度依赖 PL 光谱(300~510 K)的测试。衰减寿命和内量子效率(IQE)在爱丁堡 FLS 980 荧光分光光度计上进行测量。

1.3 LED 器件封装

将合成的 NLCT:0.6Eu^{3+} 荧光粉和 395 nm 芯片封装成红色 LED 器件。商用的蓝色 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ (BAM: Eu^{2+})、绿色 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ (BSS: Eu^{2+}) 荧光粉和制备的 NLCT:0.6Eu^{3+} 红色荧光粉按一定的比例混合后,封装在 395 nm 芯片上制备 WLED 器件。在电压为 3 V,驱动电流为 20~120 mA 的条件下,使用 HP9000 型光色电测试系统测试了 LED 器件的电致发光光谱(EL)、色温(CCT)、显色指数(R_a)等相关参数,以作进一步分析。

2 结果与讨论

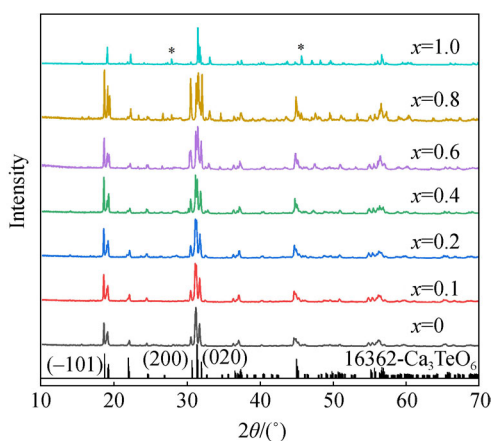
2.1 结构与形貌分析

NLCT:xEu^{3+} ($x = 0\sim 1.0$) 样品的 XRD 谱如图 1a 所示。对比可知, NLCT 样品($x = 0$)的衍射峰与 ICSD 数据库中 Ca_3TeO_6 (ICSD 16362)的拟合曲线吻合良好,表明 $[\text{Na}^+\text{--}\text{La}^{3+}]$ 离子对取代 Ca_3TeO_6 中的 $[\text{Ca}^{2+}\text{--}\text{Ca}^{2+}]$ 离子对,并未对样品的结构造成影响;其中, $x = 0.1\sim 0.6$ 样品的衍射峰并未出现明显的杂质峰,说明合成的样品为纯相。然而,当 $x = 0.8$ 和 1.0 时,明显观察到样品在 28.04° 和 45.85° 附近出现较小的杂质峰(用*表示),这可能是因为生成了正交相的 Eu_2TeO_6 。另外,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, NLCT:xEu^{3+} 样品($\bar{1}01$)、(200)和(020)晶面的衍射峰强度逐渐增强,当 $x = 1.0$ 时, NLCT:1.0Eu^{3+} 样品在这 3 个晶面的衍射峰强度却发生锐减。由此表明, Eu^{3+} 掺杂浓度对晶面的形成有着显著的影响。 NLCT 的晶胞结构如图 1b 所示,该化合物具有典型的双钙钛矿特征,属于单斜晶系。该结构是在 Ca_3TeO_6 的基础上, $[\text{Na}^+\text{--}\text{La}^{3+}]$ 离子对随机占据八面体 Ca1O_6 位点和间隙 Ca2 位点,从而形成 $(\text{Na1}, \text{La1}, \text{Ca1})\text{O}_6$ 和 $(\text{Na2}, \text{La2}, \text{Ca2})\text{O}_7$ 多面体。Te 原子与 6 个 O 原子配位,形成 TeO_6 八面体。(Na1,

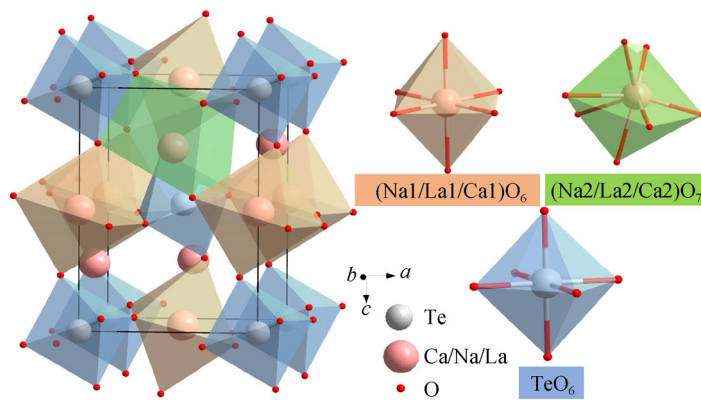
$\text{La1,Ca1})\text{O}_6$ 和 TeO_6 多面体之间通过共顶点的连接方式形成坚固的三维框架, (Na2,L2,Ca2) 原子则镶嵌在三维结构的空隙中。由于 Eu^{3+} 与 La^{3+} 具备相似的离子半径(Eu^{3+} : 离子半径(r) = 0.101 nm, 配位数(CN) = 7; La^{3+} : r = 0.110 nm, CN = 7), Eu^{3+} 更倾向于占据基质中 La^{3+} 的位点, 而不是 Te^{6+} 的位点。

荧光粉的表面形貌在发光二极管的应用中起着

至关重要的作用。图 2a 为 NLCT:0.6Eu^{3+} 荧光粉在 5000 放大倍数下的 SEM 照片, 由于高温烧结的原因, 样品呈现不规则的团聚状态。图 2b 的 X 射线能谱(EDS)中出现预期元素 Na、La、Ca、Eu、Te 和 O 的可识别峰, 并未检测到其他杂质。元素映射分析进一步表明, Na、La、Ca、Eu、Te 和 O 等组成元素在整个颗粒中均匀分布, 这也是保证荧光粉具有均匀发光性能的关键因素。



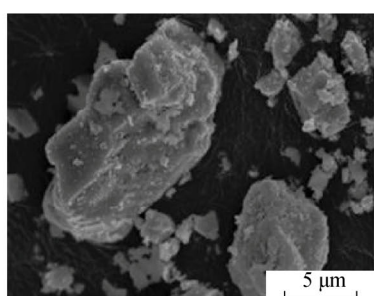
(a) XRD patterns of NLCT:xEu^{3+}



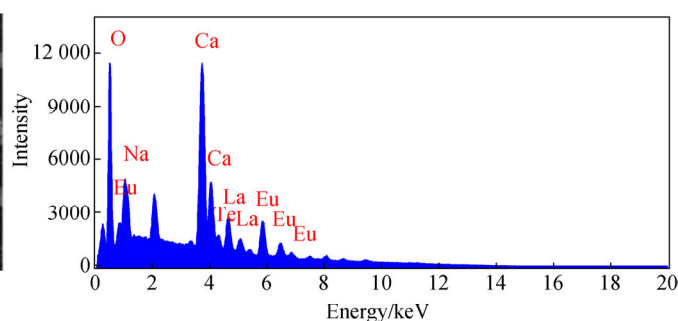
(b) Crystal structure of NLCT lattice

图 1 NLCT:xEu^{3+} 物相分析和晶体结构

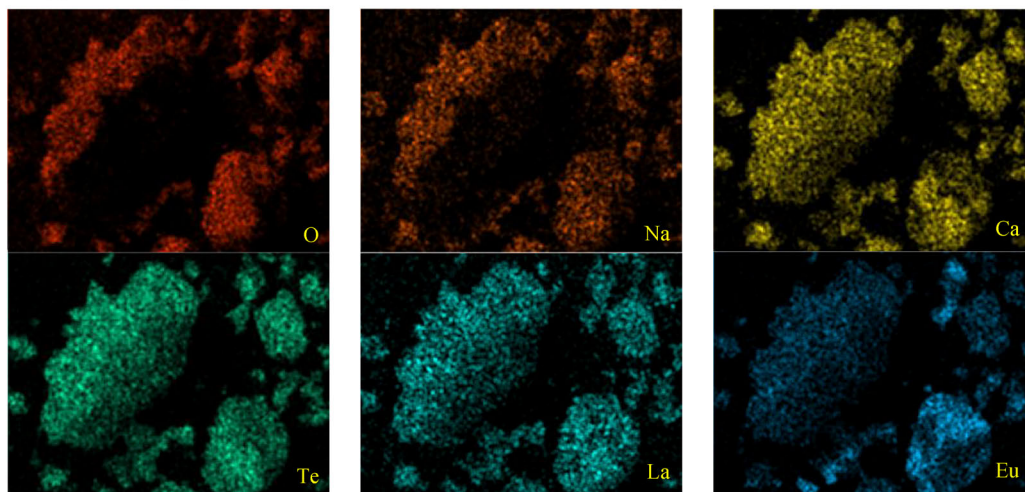
Fig. 1 XRD patterns and crystal structure of NLCT:xEu^{3+}



(a) FE-SEM image of NLCT:0.6Eu^{3+}



(b) EDS of NLCT:0.6Eu^{3+}



(c) Elemental mappings of NLCT:0.6Eu^{3+}

图 2 NLCT:0.6Eu^{3+} 的微观形貌分析

Fig. 2 Microscopic morphology images of NLCT:0.6Eu^{3+}

2.2 光学性能分析

图 3a 为室温下 NLCT:0.6Eu³⁺ 在 616 nm 监测波长下的光致激发光谱。该荧光粉在 225~350 nm 范围内呈现出 1 个宽的吸收带, 同时由于 O²⁻→Eu³⁺ 的电荷迁移带(CTB)以及 Eu³⁺ 特征的 ⁷F₀→⁵H₃/⁵H₆ 跃迁协同作用, 在这个宽吸收带中还包含 1 个尖峰。在 350~500 nm 范围内一系列不同的激发带则对应于材料中 Eu³⁺ 的 4f–4f 跃

迁。结合图 4 的 DRS 分析, 随着 Eu³⁺ 掺杂浓度的增加, 在 393、413、463 nm 和 530 nm 处的吸收峰强度也逐渐增强, 这进一步证实了 Eu³⁺ 被成功引入到 NLCT 基质中。其中, Eu³⁺ 的 ⁷F₀→⁵L₆ 跃迁导致样品在 393 nm 附近产生最强的吸收带, 这也与基于 InGaN 芯片的白光 LED 非常匹配, 表明所制备的荧光粉在固态照明领域具有广阔的应用前景。

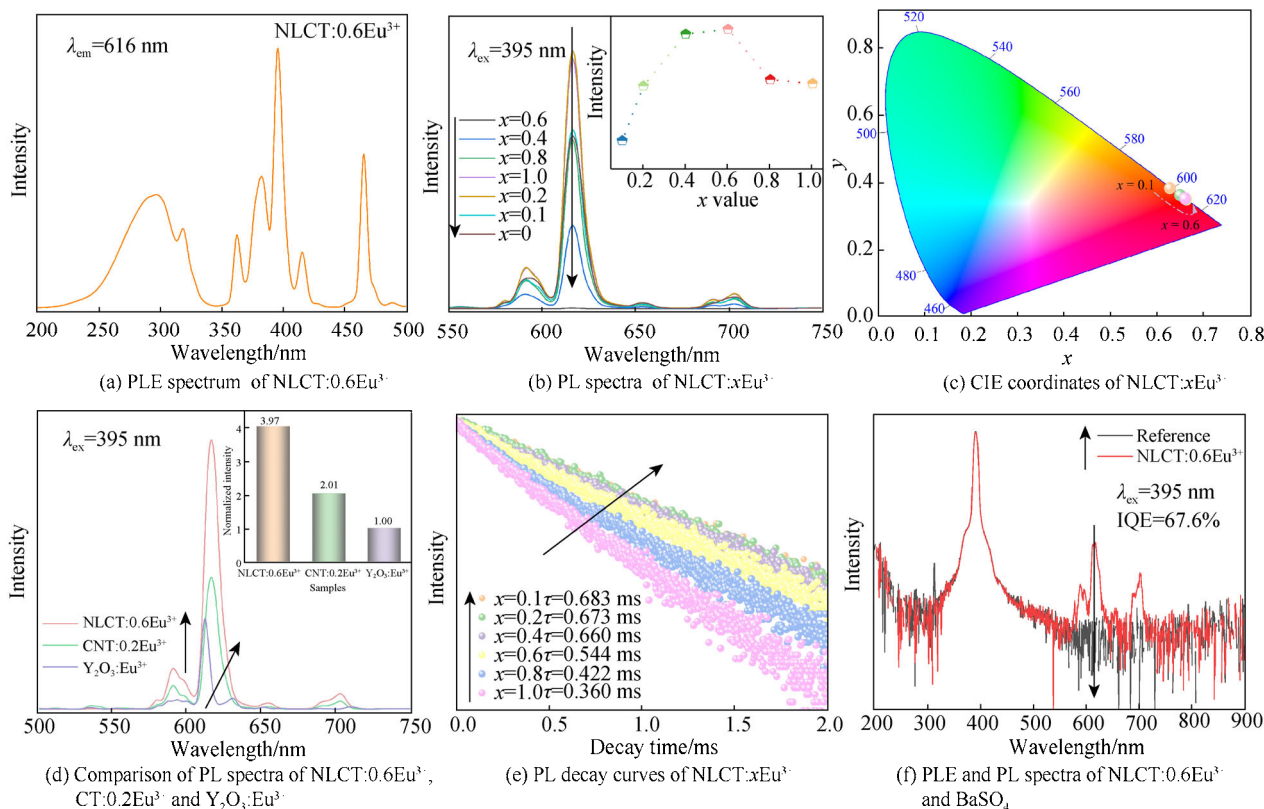


图 3 NLCT:xEu³⁺ 的荧光性能、寿命和量子效率分析

Fig. 3 Luminescence properties, lifetime and quantum efficiency of NLCT:xEu³⁺ phosphor

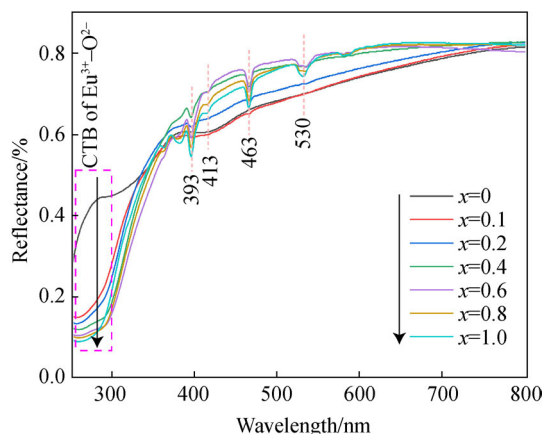


图 4 NLCT:xEu³⁺ 荧光粉的 DRS 光谱

Fig. 4 DRS spectra of NLCT:xEu³⁺ phosphors

为了全面衡量样品的发光性能, 在 395 nm 激发波长下, 测试了 NLCT:xEu³⁺ 系列荧光粉的发射光

谱, 如图 3b 所示。可以看出, 所有样品的 PL 光谱均在 616 nm 处呈现最强发射。同时, 在 579、591、654 nm 和 702 nm 处也存在一些较弱的发射带, 归属于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F_J (J = 0, 1, 3, 4) 跃迁^[3]。从发光强度与 Eu³⁺ 浓度关系曲线可以看出, 随着 Eu³⁺ 浓度的增加, NLCT:xEu³⁺ 样品的发光强度也随之增强, 当 x = 0.6 时, 达到最大值, 之后, 由于 Eu³⁺-Eu³⁺ 之间电子云重叠程度的增强, 导致非辐射能量损失增加, 从而引起浓度猝灭, 发光强度又逐渐减弱。

导致浓度猝灭的非辐射能量转移机制主要以交换和电多极相互作用为主。其作用机理可以通过临界距离(R_c)进行初步判断, 计算公式如下^[30]:

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

式中: x_c 、 N 和 V 分别为 Eu³⁺ 的临界浓度、阳离子数和晶胞体积。对于 NLCT:0.6Eu³⁺, $x_c = 0.6$, $N = 2$, $V = 258.79 \text{ \AA}^3$ 。计算可知, R_c 值为 $7.44 \text{ \AA}$, 大于 $5 \text{ \AA}$, 说明 Eu³⁺ 的浓度猝灭机制可能受到电多极相互作用的影响。

根据 Dexter's 电多极相互作用的能量传递理论, Eu³⁺ 之间相互作用机理的类型可以通过下式评估^[31]:

$$\frac{I}{x} = K \left[1 + \beta x^{\frac{Q}{3}} \right]^{-1} \quad (2)$$

式中: Q 值为 6、8 和 10 时, 分别对应于偶极-偶极、偶极-四极和四极-四极相互作用的能量传递机制。对 $\lg(I/x) \sim \lg(x)$ 进行线性回归分析, 如图 5 所示。得到拟合直线的斜率为 -1.81, Q 值为 5.43, 最接近 6, 证实了偶极-偶极相互作用是导致 NLCT: x Eu³⁺ 样品中浓度猝灭的主要机制。

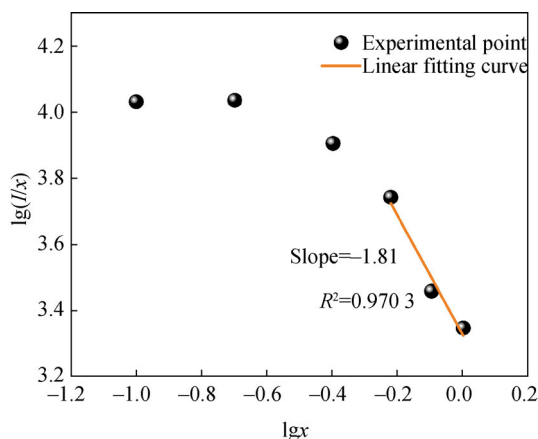


图 5 NLCT: x Eu³⁺ 中 $\lg(I/x)$ 与 $\lgx$ 的关系曲线

Fig. 5 Correlation between $\lg(I/x)$ and $\lgx$ of NLCT: x Eu³⁺ phosphors

在双钙钛矿 NLCT 基质中, 晶体骨架主要由对称性较高的(Na1/La1/Ca1)O₆ 和 TeO₆ 八面体通过共顶点方式连接而成, 对称性较低的(Na2/La2/Ca2)O₇ 多面体则被封装在三维骨架的间隙中。通常, Eu³⁺ 掺杂剂能够作为检测结构局部对称性的灵敏探针。当 Eu³⁺ 占据反演对称中心的晶格位点时, 其磁偶极跃迁(MD) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的橙色发射占主导地位。当 Eu³⁺ 占据非反演对称中心位置时, 则以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的电偶极跃迁(ED)红色发射为主。对于最佳样品 NLCT:0.6Eu³⁺, 其不对称比 R ($R = I_{ED}/I_{MD}$) 约为 6.22, 结合上述结构分析, Eu³⁺ 更倾向于占据对称性低的间隙 Na2/La2/Ca2 位点, 较大的 R 值也表明 NLCT:0.6Eu³⁺ 样品具有高纯红光发射的潜力。图 3c 的色坐标(CIE 坐标)图进一步

验证了这一结论, 当 x 从 0.1 逐渐增加到 0.6, 样品的发光颜色逐渐从橙红色向红色区域移动。NLCT:0.6Eu³⁺ 样品的色坐标落在马蹄线边缘, 也表明该样品具有较纯的红光发射。该系列样品的 CIE 坐标以及色纯度列于表 1。由表 1 可知, 最佳样品 NLCT:0.6Eu³⁺ 的色纯度可达 99.87%, 高于目前已报道的其他一些钙钛矿, 如 Ba₂YSbO₆:0.7Eu³⁺ (93.8%)^[32]、Ca₂LuTaO₆:Eu³⁺ (95.8%)^[33]、Sr₂LaTaO₆:0.15Eu³⁺ (89.2%)^[34] 等。此外, 该样品的 CIE 色坐标(0.658 1, 0.341 0)与购买的商用红色荧光粉 Y₂O₃:Eu³⁺ (0.593, 0.344)相比, 更接近理想红光点(0.670, 0.330)。值得一提的是, 与文献报道的 Ca₃TeO₆:0.2Eu³⁺ (CT:0.2Eu³⁺)样品相比^[22], 通过 [Na⁺-La³⁺] 对 [Ca²⁺-Ca²⁺] 离子对的取代, NLCT:0.6Eu³⁺ 样品中 Eu³⁺ 的最佳掺杂浓度显著提高; 同时, 其发光强度也明显高于 CT:0.2Eu³⁺ 和 Y₂O₃:Eu³⁺ (如图 3d 所示), 在 395 nm 激发下, NLCT:0.6Eu³⁺ 的积分发光强度分别为 CT:0.2Eu³⁺ 和 Y₂O₃:Eu³⁺ 的 1.98 倍和 3.97 倍, 这也证实了共取代策略的可行性。

表 1 NLCT: x Eu³⁺ 样品的 CIE 坐标和色纯度($\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$)
Table 1 CIE coordinates and color purity of NLCT: x Eu³⁺ samples ($\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$)

x	CIE coordinates	Color purity/%
0.1	(0.622 3, 0.374 0)	99.07
0.2	(0.644 3, 0.353 8)	99.49
0.4	(0.656 0, 0.343 0)	99.77
0.6	(0.658 1, 0.341 0)	99.87
0.8	(0.655 9, 0.342 9)	99.80
1.0	(0.655 1, 0.343 8)	99.52

图 3e 为 395 nm 激发波长下测得的 NLCT: x Eu³⁺ 系列荧光粉的寿命衰减曲线, 并对其进行单指数函数拟合:

$$I_t = I_0 + A \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3)$$

式中: I_t 为 t 时刻的 PL 强度。随着 Eu³⁺ 离子浓度的增加, NLCT: x Eu³⁺ ($x = 0.1 \sim 1.0$) 的衰减寿命分别为 0.683、0.673、0.660、0.544、0.422 ms 和 0.360 ms, 呈现明显地下降趋势。这种下降趋势也为非辐射能量转移的增加提供了有利的证据。

此外, 内量子效率(IQE)也是衡量荧光粉发光性能的一个重要指标, 其计算公式如下^[35]:

$$\eta_{\text{int}} = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_s} \quad (4)$$

式中: η 为内部量子效率; L_s 为发光强度; E_s 和 E_R

分别为荧光粉和 BaSO_4 参比样品的激发光谱。计算得出最佳样品 NLCT:0.6Eu^{3+} 的 IQE 为 67.6%，与商用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 IQE (63.40%) 相当，远高于 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (35%)^[36] 和其他一些已报道的双钙钛矿红色荧光粉，如 $\text{Ca}_2\text{MgTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ (53%)^[37] 和 $\text{Ca}_2\text{GdNbO}_6:0.1\text{Eu}^{3+}$ (49.39%)^[38] 等。

2.3 热稳定性性能分析

在现代照明技术中，LED 因其高效节能和长寿命特性而备受青睐。然而，LED 在工作过程中不可避免地会产生大量热量，使得器件温度可能高达 420 K，这就对 pc-WLED 用荧光材料的热稳定性提出了相当高的要求。为了应对这一挑战，本工作对 NLCT:0.6Eu^{3+} 的热稳定性进行了详细研究。图 6a 为该样品在 300~510 K 温度区间内 PL 光谱变化情况。可以看出，随着温度的升高，除了 PL 强度略微下降外，样品的发射峰位置和形状几乎没有变化。通过共取代策略，在温度升至 420 K 时，616 nm 处的红色

发射峰强度仍然保持了 300 K 时 91.7% 的水平，超过了文献报道的 CT:0.2Eu^{3+} (约 77.5%) 荧光粉^[22]，显示出其卓越的热稳定性能。这可能是因为 $[\text{Na}^+-\text{La}^{3+}]$ 取代 $[\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}]$ 离子对后，有效减少了 CT:Eu^{3+} 体系中 Eu^{3+} 直接取代 Ca^{2+} 时的电荷不平衡所导致的晶格畸变，从而显著提高了样品的热稳定性。表 2 列出了几种已报道的 Eu^{3+} 掺杂荧光粉的热稳定性以作对比。

图 6b 的等高线图分析进一步表明，616 nm 处的主要红色发射峰几乎不受温度波动的影响，展现出该材料出色的温度适应性。另外，从图 6c 的插图可以看出，样品的 CIE 色度坐标 (x, y) 随温度的变化非常小，仅从 (0.658 2, 0.340 8) 略微移动到 (0.646 6, 0.351 9)。由方差公式得出坐标偏差 Δx 和 Δy 分别为 1.65×10^{-5} 和 1.51×10^{-5} ，表明该材料在宽温度范围内仍能保持优异的颜色一致性。根据 Arrhenius 模型^[39]，并结合图 6d 中 $\ln[(I_0/I)-1]$ 与 $1/(kT)$ 的线性关系，估算出 NLCT:0.6Eu^{3+} 的活化能 E_a 为 0.29 eV。

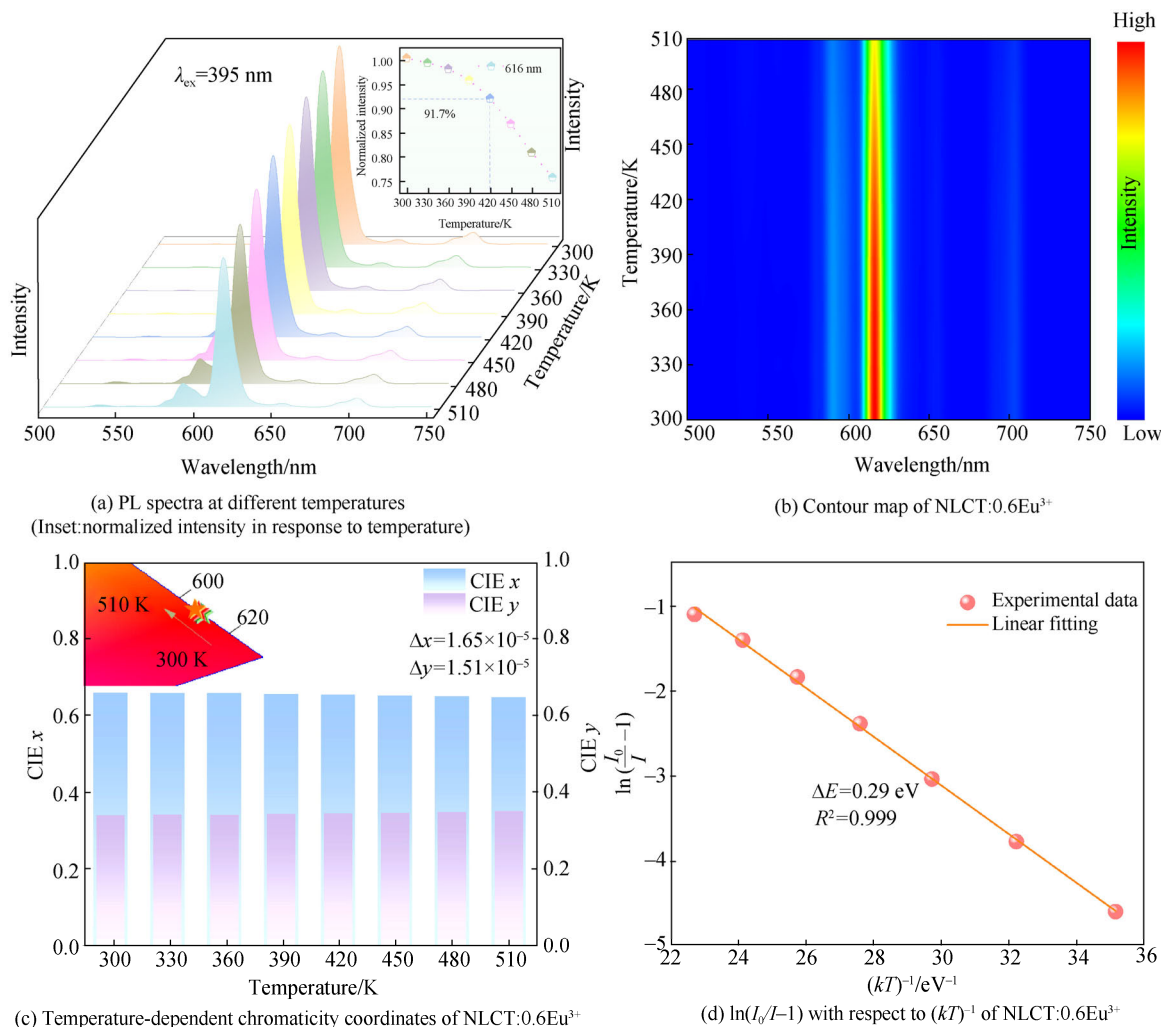


图 6 NLCT:0.6Eu^{3+} 的热稳定性分析

Fig. 6 Thermal stability of NLCT:0.6Eu^{3+} phosphors

表 2 NLCT:0.6Eu^{3+} 和部分已报道的 Eu^{3+} 掺杂荧光粉的热稳定性比较Table 2 Comparison of thermal stability for NLCT:0.6Eu^{3+} and Eu^{3+} doped phosphors reported

Materials	Intensity/%	E_a/eV	Ref.
$\text{CaY}_2\text{ZrGaAl}_3\text{O}_{12}:0.4\text{Eu}^{3+}$	81.9 (423 K)	0.26	[40]
$\text{ZnLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}:0.8\text{Eu}^{3+}$	43.0 (420 K)	0.29	[41]
$\text{K}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4:0.8\text{Eu}^{3+}$	74.0 (420 K)	0.43	[42]
$\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}(\text{PO}_4)_3:0.3\text{Eu}^{3+}$	77.4 (423 K)	0.26	[43]
$\text{Sr}_5\text{YTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}:0.3\text{Eu}^{3+}$	50.0 (425 K)	0.17	[44]
$\text{NaY}_{2-x}\text{Ga}_2\text{InGe}_2\text{O}_{12}:1.2\text{Eu}^{3+}$	79.4 (420 K)	0.16	[45]
NLCT:0.6Eu^{3+}	91.7 (420 K)	0.29	This work

2.4 器件性能评价

基于 NLCT:0.6Eu^{3+} 样品良好的热稳定性和颜色稳定性, 分别封装了红光和白光 LED 器件, 以评估其在 WLED 中的潜在应用。器件的电致发光

光谱、CIE 色坐标和 CCT 参数详见图 7a~图 7b。在 20 mA 电流驱动下, 2 个器件均表现出良好的发光效果。所制备的 WLED 器件的 CCT 为 6215 K, R_a 为 80.6, 其性能略胜于市面上常见的 YAG:Ce^{3+} + 蓝光芯片组合的商用产品(CCT 约为 7746 K, R_a 值为 80) [46], 此外, 该 WLED 器件的 CIE 坐标 (0.317 6, 0.334 0) 位于白光区域, 非常接近理想白光等能点(0.333,0.333)。图 7c~图 7d 为正向偏置电流从 20 mA 增至 120 mA, 所封装的 2 个器件的 EL 对比图。观察发现, 随着电流的增加, 发射峰的强度随之增强, 但其形状和位置仍保持不变。这一现象也凸显了 NLCT:0.6Eu^{3+} 作为 LED 红色组分的卓越性能, 预示着其在固态照明领域的广阔应用前景。

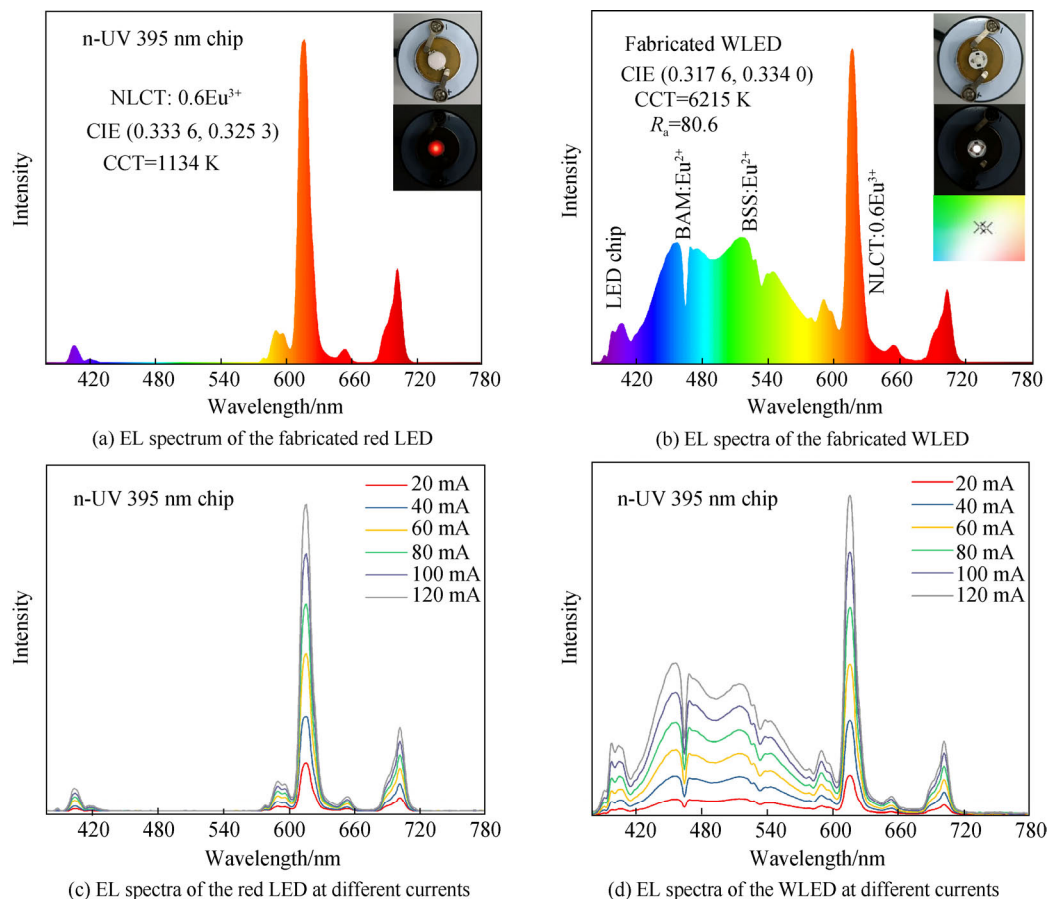


图 7 LED 器件的电致发光光谱
Fig. 7 EL spectra of fabricated LED devices

3 结论

采用高温固相反应法成功设计合成了一系列新型的 $\text{NaLaCaTeO}_6:\text{xEu}^{3+}$ 红色荧光粉。通过 $[\text{Na}^+-\text{La}^{3+}]$ 取代 $[\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}]$ 离子对的共取代策略, 使 NaLaCaTeO_6 中的最佳 Eu^{3+} 掺杂浓度提高到 60%(摩

尔分数)。 $\text{NaLaCaTeO}_6:\text{xEu}^{3+}$ 系列样品在 616 nm 处均表现出 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁所引起的红光发射。通过共取代策略, 所制备的 $\text{NaLaCaTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 最佳样品的发光强度分别为商用红色荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和未取代样品 $\text{Ca}_3\text{TeO}_6:0.2\text{Eu}^{3+}$ 的 3.97 倍和 1.98 倍, 其色纯度和 IQE 分别高达 99.87% 和 67.60%, 证明了共取

代策略的可行性。此外,该荧光粉的热稳定性相比于未取代样品 $\text{Ca}_3\text{TeO}_6:0.2\text{Eu}^{3+}$ 也有明显提升,在 420 K 时的发射强度仍保持在 300 K 的 91.7%。利用 $\text{NaLaCaTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 封装的白光 LED,其显色指数 R_a 为 80.6, CIE 色度坐标为(0.3176, 0.3340),表明该材料可作为 WLED 应用中红色组分的潜在材料。

参考文献:

- [1] 邝宇航, 朱英泽, 夏志国. 氧化物红色荧光粉 $\text{Sr}_2\text{Ga}_4\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 中 Eu^{2+} 的格位工程调控机制[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(11): 3482–3491.
KUANG Yuhang, ZHU Yingze, XIA Zhiguo. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(11): 3482–3491.
- [2] RAJKUMAR G, PONNUSAMY V, KANMANI G V, et al. Ternary type $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ deep-red phosphor for possible latent fingerprint, security ink and WLED applications[J]. Ceram Int, 2022, 48(1): 10–21.
- [3] 袁博, 祁超超, 孔丽, 等. $\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_z:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) 三色荧光粉的结构调控、发光性质及在白光二极管中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(3): 783–795.
YUAN Bo, QI Chaochao, KONG Li, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(3): 783–795.
- [4] LI J, WANG Z S, XIE X J, et al. Structural and optical properties of $\text{Cd}_2\text{MgTeO}_6:\text{Dy}^{3+}, \text{Na}^+$ phosphors for potential application in w-LEDs and personal identification[J]. J Alloys Compd, 2024, 981: 173620.
- [5] YANG Z Y, LYU Z Y, SUN D S, et al. Bright white light emission from lanthanide oxide LaGdO_3 for LED lighting by Bi^{3+} to Eu^{3+} energy transfer[J]. Dalton Trans, 2024, 53(16): 6941–6949.
- [6] HE C, TAKEDA T, HUANG Z H, et al. Powder synthesis and luminescence of a novel yellow-emitting $\text{Ba}_5\text{Si}_{11}\text{Al}_7\text{N}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor discovered by a single-particle-diagnosis approach for warm w-LEDs[J]. Chem Eng J, 2023, 455: 140932.
- [7] LIAO H X, ZHAO M, MOLOKEEV M S, et al. Learning from a mineral structure toward an ultra-narrow-band blue-emitting silicate phosphor $\text{RbNa}_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2018, 57(36): 11728–11731.
- [8] WANG H H, LIU Y J, ZHU X D, et al. Preparation of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ red-emitting phosphor by a two-step method for solid-state lighting applications[J]. Ceram Int, 2020, 46(14): 23035–23040.
- [9] SETO T, WANG Y H, WU J P, et al. Progress of $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ series in industrial LED phosphors[J]. J Mater Chem C, 2023, 11(20): 6512–6527.
- [10] LI C, ZHENG H W, WEI H W, et al. A color tunable and white light emitting $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ phosphor via efficient energy transfer for near-UV white LEDs[J]. Dalton Trans, 2018, 47(19): 6860–6867.
- [11] OSBORNE R A, CHEREPY N J, SEELEY Z M, et al. New red phosphor ceramic $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ [J]. Opt Mater, 2020, 107: 110140.
- [12] KONG J J, WANG Y J, TONG W M, et al. Highly efficient cyan-red emission in self-activated $\text{Sr}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7:\text{xEu}^{3+}$ phosphors for applications in W-LEDs and optical thermometry[J]. J Alloys Compd, 2024, 983: 173936.
- [13] AYOUB I, MUSHTAQ U, YAGOUB M Y A, et al. Structural, optical and photoluminescence properties of $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ phosphor: A prospective red-emitting phosphor for LED applications[J]. Opt Mater, 2024, 148: 114797.
- [14] RU J J, ZENG F, LIU Y J, et al. The performance tuning of $\text{NaCaTiTaO}_6:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor by employing the co-doping strategy for white LED application[J]. Opt Mater, 2023, 144: 114345.
- [15] WU Z J, LI L, TIAN G, et al. High-sensitivity and wide-temperature-range dual-mode optical thermometry under dual-wavelength excitation in a novel double perovskite tellurate oxide[J]. Dalton Trans, 2021, 50(33): 11412–11421.
- [16] 李荣青, 周薇薇, 童悦, 等. $\text{Y}_6\text{TeO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的制备与发光特性研究[J]. 光子学报, 2023, 52(2): 0216001.
LI Rongqing, ZHOU Weiwei, TONG Yue, et al. Acta Photonica Sin, 2023, 52(2): 0216001.
- [17] ZHAO Y X, LIU L, ZHOU L, et al. New double perovskite $\text{Cd}_2\text{MgTeO}_6:\text{Sm}^{3+}, \text{Na}^+$ tellurate phosphors with abnormal thermal quenching for applications in white and plant growth lighting[J]. Ceram Int, 2023, 49(14): 22902–22912.
- [18] 罗杰, 张子秋, 徐俊豪, 等. 稀土掺杂 $\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 亚碲酸盐荧光粉的合成及其发光性能[J]. 物理学报, 2023, 72(1): 017801.
LUO Jie, ZHANG Ziqiu, XU Junhao, et al. Acta Phys Sin, 2023, 72(1): 017801.
- [19] LIANG J Y, ZHAO S C, YUAN X X, et al. A novel double perovskite tellurate Eu^{3+} -doped $\text{Sr}_2\text{MgTeO}_6$ red-emitting phosphor with high thermal stability[J]. Opt Laser Technol, 2018, 101: 451–456.
- [20] HE J Y, GAO Z W, LIU S H, et al. New Eu^{3+} -activated bismuthate tellurate LiSrBiTeO_6 red-emitting phosphor for InGaN-based w-LEDs[J]. J Lumin, 2018, 202: 7–12.
- [21] HAN B, LIU B B, DAI Y Z, et al. Synthesis and luminescence properties of Sm^{3+} doped NaKLaMo_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) red-emitting phosphors[J]. Mater Res Bull, 2020, 121: 110612.
- [22] FAN F Y, ZHAO L, SHANG Y F, et al. Thermally stable double-perovskite $\text{Ca}_3\text{TeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors with high color purity[J]. J Lumin, 2019, 211: 14–19.
- [23] ZHANG G, ZHAO L, FAN F Y, et al. Near UV-pumped yellow-emitting $\text{Ca}_3\text{TeO}_6:\text{Dy}^{3+}$ phosphor for white light-emitting diodes[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2019, 223: 117343.
- [24] SONG F M, ZHANG G G. Double-perovskite $\text{Ca}_3\text{TeO}_6:\text{Sm}^{3+}, \text{Na}^+$ orange-red-emitting phosphors for UV-based white light-emitting diodes[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2021, 32(11): 14128–14136.
- [25] SUN X K, HUANG Z Z, FU X H, et al. Generation of warm white light by doping Sm^{3+} in $\text{Ca}_3\text{TeO}_6:\text{Dy}^{3+}$ fluorescent powders[J]. Ceram Int, 2020, 46(9): 14252–14256.
- [26] XIA Z G, MA C G, MOLOKEEV M S, et al. Chemical unit cosubstitution and tuning of photoluminescence in the $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(39): 12494–12497.
- [27] XIA Z G, POEPPPELMEIER K R. Chemistry-inspired adaptable framework structures[J]. Acc Chem Res, 2017, 50(5): 1222–1230.
- [28] HU T, GAO Y, MOLOKEEV M, et al. Non-stoichiometry in $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ enabling mixed-valent europium toward ratiometric temperature sensing[J]. Sci China Mater, 2019, 62(12): 1807–1814.
- [29] LI Z Y, FAN N S, ZHANG X H, et al. Co-substitution strategy to achieve a novel efficient deep-red-emitting $\text{SrKYTeO}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for plant cultivation lighting[J]. J Alloys Compd, 2022, 906: 164243.
- [30] LI L, ZHU Y L, ZHOU X H, et al. Visible-light excited luminescent thermometer based on single lanthanide organic frameworks[J]. Adv Funct Materials, 2016, 26(47): 8677–8684.
- [31] XIE M L, HE C, FANG M H, et al. Improvement of luminescence

- performance of single-phase white-emitting Na₃Gd(PO₄)₂: Dy³⁺ phosphor by co-doping with Eu³⁺[J]. *Polyhedron*, 2022, 222: 115860.
- [32] MAO Q N, SHEN B, YANG T, et al. A double perovskite-based red-emitting phosphor with robust thermal stability for warm WLEDs[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(11): 19328–19334.
- [33] SUN Q, WANG S Y, DEVAKUMAR B, et al. Double perovskite Ca₂LuTaO₆: Eu³⁺ red-emitting phosphors: Synthesis, structure and photoluminescence characteristics[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 804: 230–236.
- [34] TANG Q F, YANG T, HUANG H F, et al. A novel near-ultraviolet-light excitable Eu³⁺-doped Sr₂LaTaO₆ red phosphor for white-light-emitting diodes[J]. *Optik*, 2021, 240: 166908.
- [35] HALAPPA P, RAJASHEKAR H M, SHIVAKUMARA C. Synthesis and structural characterization of orange red light emitting Sm³⁺ activated BiOCl phosphor for WLEDs applications[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 785: 169–177.
- [36] ZHANG Q W, SUN H Q, KUANG T, et al. (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃: Eu³⁺/Bi³⁺: A novel, highly efficient, red light-emitting material with superior water resistance behavior[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(6): 4707–4715.
- [37] ZHANG L X, XIE Y, GENG X, et al. Double perovskite Ca₂MgTeO₆: Eu³⁺ red-emitting phosphors with high thermal stability for near UV/blue excited white LEDs[J]. *J Lumin*, 2020, 225: 117365.
- [38] HUA Y B, RAN W G, YU J S. Advantageous occupation of europium(III) in the B site of double-perovskite Ca₂BB'O₆ (B = Y, Gd, La; B' = Sb, Nb) frameworks for white-light-emitting diodes[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(23): 7960–7972.
- [39] NAYAK P, NANDA S S, PATNAIK S, et al. Yb-Mn dimer tailored upconversion luminescence in CaWO₄: Er³⁺/Yb³⁺/Mn²⁺ green phosphors for thermometry and optical heating[J]. *Opt Laser Technol*, 2023, 159: 108990.
- [40] XU S, ZHU D Y, WU F G, et al. High quantum efficiency and excellent thermal stability in Eu³⁺-activated CaY₂ZrGaAl₃O₁₂ phosphors for wLEDs[J]. *Opt Mater*, 2024, 150: 115284.
- [41] KONG J Y, SU H R, LI C L, et al. Synthesis and luminescence properties of oxyapatite-type ZnLa₄(SiO₄)₃O: Eu³⁺ phosphor for high CRI w-LEDs, latent fingerprints, and security ink[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(23): 39329–39341.
- [42] LIN Y F, HE D M, JIANG K Z, et al. A novel red-emitting K₅La(MoO₄)₄: Eu³⁺ phosphor with a high quantum efficiency for w-LEDs and visualization of latent fingerprints[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 960: 170563.
- [43] XU S, ZHU D Y, GONG D L, et al. Study on the structure and luminescence properties of a novel Li₃Sc₂(PO₄)₃: Eu³⁺ orange-red emission phosphor for wLEDs[J]. *Opt Mater*, 2023, 143: 114239.
- [44] MA Y Y, LIU R Y, GENG X, et al. Synthesis and spectroscopic analysis of Eu³⁺-doped tungsten bronze Sr₅YTi₃Nb₇O₃₀ phosphors for w-LED and visualization of latent fingerprint[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(3): 4080–4089.
- [45] FENG J J, CHEN L F, XIE J T, et al. Interrupting the long-range energy migration among Eu³⁺ by the introduction of unequivalent[NaO₈]units to achieve both high quenching concentration and quantum yield in NaY₂Ga₂InGe₂O₁₂[J]. *Mater Today Chem*, 2024, 36: 101979.
- [46] DAI P P, CAO J, ZHANG X T, et al. Bright and high-color-rendering white light-emitting diode using color-tunable oxychloride and oxyfluoride phosphors[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(33): 18713–18720.

Co-substitution Strategy to Improve the Luminescence Property of NaLaCaTeO₆:Eu³⁺ Phosphor and Its Application in White Light Emitting Diode

ZHAO Bing¹, RU Jingjing¹, GUO Feiyun², GUO Shiyong¹

(1. Fujian Province University Key Laboratory of Green Energy and Environment Catalysis, Ningde Normal University, Ningde 352100, Fujian, China; 2. College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Extended Abstract

Introduction As a high-quality light source, the performance of phosphor-converted white light emitting diodes (pc-WLEDs) is closely related to the performance of the selected luminescent materials. The traditional method of combining blue LED chips and yellow phosphors to generate white light has problems of low color rendering index and high color temperature. To address the pressing requirements of lighting and display technologies, the development of novel red phosphors with high efficiency and excellent thermal stability is urgent. Perovskite tellurites have attracted extensive attention due to their elemental diversity and structural tunability. Based on the double perovskite Ca₃TeO₆, a series of NaLaCaTeO₆:xEu³⁺ phosphors that can be effectively excited by near-ultraviolet light have been designed and synthesized by elemental design. Through a co-substitution strategy of [Na⁺–La³⁺] substitution of [Ca²⁺–Ca²⁺] ion pair, the problem of low Eu³⁺ doping concentration in Ca₃TeO₆:Eu³⁺ is effectively improved by regulating the matrix structure. Meanwhile, the luminous intensity and thermal stability of the sample were also significantly improved.

Methods Series of NLCT:xEu³⁺ (0.05 ≤ x ≤ 1.0) samples were successfully synthesized by a high-temperature solid-state reaction. The stoichiometric amounts of raw materials, including Na₂CO₃ (105.99 g/mol, 99.9%), CaCO₃ (100.09 g/mol, 99.9%), TeO₂ (159.6 g/mol, 99.99%), La₂O₃ (325.84 g/mol, 99.99%) and Eu₂O₃ (351.93 g/mol, 99.99%) purchased from Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd., were weighed and grounded into homogeneous powder for 30 min. Afterward, the obtained powder was put into crucibles and heated at 1473 K for 12 h in a muffle furnace. Eventually, the target substances were obtained after cooling down and grinding again. A red LED device was assembled using the NLCT:0.6Eu³⁺ phosphor with a 395 nm chip. The WLED device was

fabricated by connecting tricolor phosphors including $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM: Eu^{2+} , blue), $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (BSS: Eu^{2+} , green), along with the prepared NLCT:0.6 Eu^{3+} (red) with a 395 nm chip.

Results and discussion The results of XRD patterns showed that $[\text{Na}^+-\text{La}^{3+}]$ substituted the $[\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}]$ ion pair, which did not affect the structure of the sample. The diffraction peaks of the samples with $x = 0.1-0.6$ did not show obvious impurity peaks, indicating that the synthesized samples were pure phases. Eu^{3+} ions tended to occupy the site of La in the matrix rather than Te. DRS results also confirmed that Eu^{3+} ions were successfully introduced into the NLCT matrix. The dominant absorption peak at 395 nm matches well with InGaN-based LED, and the emission intensity reaches the maximum at $x = 0.6$. The primary mechanism among Eu^{3+} ions in NLCT: $x\text{Eu}^{3+}$ samples was proved to be the dipole-dipole interaction.

The luminous intensity of the prepared NLCT:0.6 Eu^{3+} red phosphor is about 1.98 and 3.97 times than that of CT:0.2 Eu^{3+} and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, confirming the feasibility of the co-substitution strategy. The internal quantum yield and color purity of NLCT:0.6 Eu^{3+} are 67.6% and 99.87%, respectively. The CIE color coordinates of this sample (0.658 1, 0.341 0) are closer to the ideal red point (0.670, 0.330) than that of the purchased commercial red phosphor $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Compared with CT:0.2 Eu^{3+} (about 77.5%), the thermal stability of NLCT:0.6 Eu^{3+} is significantly improved. When the temperature rises to 420 K, the emission intensity at 616 nm remains 91.7% of that at 300 K. Furthermore, the sample exhibits excellent color stability by the CIE coordinates shifting only slightly from (0.658 2, 0.340 8) to (0.646 6, 0.351 9) with increasing temperature. The CCT and R_a of the prepared WLED device are 6215 K and 80.6, respectively, and the CIE coordinates (0.317 6, 0.334 0) are located in the white light region.

Conclusions A series of innovative $\text{NaLaCaTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ phosphors were synthesized using a high temperature solid-state reaction method. Under 395 nm excitation, the $\text{NaLaCaTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ samples exhibit a strong red emission at 616 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) of Eu^{3+} ions. Through a co-substitution strategy where $[\text{Na}^+-\text{La}^{3+}]$ replaced the $[\text{Ca}^{2+}-\text{Ca}^{2+}]$ ion pair, the optimized doping concentration of the $\text{NaLaCaTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ is elevated to 60% (molar fraction), leading to exceptional color purity and high internal quantum efficiency reaching 99.87% and 67.60%, respectively. Furthermore, compared to the $\text{Ca}_3\text{TeO}_6:0.2\text{Eu}^{3+}$ sample pre-substitution, the luminous intensity and thermal stability of $\text{NaLaCaTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ phosphor witness a notable increase. Even at 420 K, the emission intensity remains at 91.7% compared to 300 K. The resultant WLED displays a color rendering index R_a of 80.6 and CIE chromaticity coordinates of (0.317 6, 0.334 0), underscoring the broad application potential of $\text{NaLaCaTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ in solid-state lighting.

Keywords co-substitution; luminescence; phosphors; thermal stability