

Eu³⁺ 掺杂 Gd₂W₂O₉ 和 Gd₂(WO₄)₃ 纳米荧光粉 发光性质研究*

冯晓辉 孟庆裕[†] 孙江亭 吕树臣 孙立男

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院黑龙江省先进功能材料与激发态重点实验室, 哈尔滨 150025)

(2010年6月16日收到; 2010年9月19日收到修改稿)

采用共沉淀法制备了不同 Eu³⁺ 掺杂浓度的 Gd₂W₂O₉ 和 Gd₂(WO₄)₃ 纳米发光材料. 通过对纳米材料样品的 X 射线衍射谱 (XRD) 和场发射扫描电镜 (FE-SEM) 照片的观察和分析, 对样品的结构和形貌进行了表征. 测量了各样品的发射光谱、激发光谱, 计算了各样品的部分 J-O 参数和 Eu³⁺ ⁵D₀ 能级量子效率, 绘制了不同基质中 Eu³⁺ 发光的浓度猝灭曲线, 对 Eu³⁺ 掺杂的 Gd₂W₂O₉ 和 Gd₂(WO₄)₃ 纳米发光材料的光致发光性质进行了研究. 实验结果证明, 与较常见的 Gd₂(WO₄)₃: Eu 一样, Gd₂W₂O₉: Eu 中 Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F₂ 跃迁的红色发光也能被 395 nm 和 465 nm 激发光有效激发, 具有近紫外 (蓝光) 相对激发效率高, 猝灭浓度大的优点, 有潜力成为高效的近紫外 (蓝光) 激发白光 LED 用红色荧光粉材料.

关键词: 白光 LED, 红色荧光粉, Eu³⁺, 钨酸盐

PACS: 78.55.-m, 78.67.-n

1. 引言

钨酸盐材料具有优良的光学、电磁学性质和化学稳定性, 在显示、照明、光通信和化学催化等领域有着广泛的应用^[1-7]. 特别是 Eu³⁺ 激活的钨酸盐材料, 由于在近紫外区和蓝光区有较强 Eu³⁺ 4f—4f 跃迁吸收, 并能将吸收的能量转化为高色纯度的红光发射, 有可能成为高效的近紫外 (蓝光) 芯片的三色白光 LED 用红色荧光粉, 近年来备受关注. 对纳米材料光学性质的研究发现, 纳米尺寸效应带来的新性质^[8-12] 有可能进一步改善发光材料的性能, 另外较小尺寸的荧光粉颗粒对提高荧光粉在 LED 芯片上的涂敷均匀性以及 LED 器件的微型化方面也具有一定的意义. 所以 Eu³⁺ 掺杂的钨酸盐纳米发光材料的制备和发光性质的研究成为了新的热点^[13-15]. 以往的研究报道表明, 传统制备钨酸盐的高温固相法存在合成温度高 (1100—1200℃ 烧结数小时), 产物粒度偏大、无法合成纳米尺度材料的问

题^[16]; 而溶胶凝胶 (pechini) 和水热合成等软化学方法也有工艺复杂, 制备周期长 (有时需要数十个小时) 等缺点^[17-19]. 所以, 寻找更加经济简便的纳米尺度钨酸盐材料的合成方法是非常重要的. 另外, 在以往的研究工作中多以 Eu³⁺ 掺杂的 M_x(WO₄)_y 体系 (例如 Gd₂(WO₄)₃) 为研究对象, 对其他种类的钨酸盐 (例如 Gd₂W₂O₉) 的研究报道还很少, 而其它种类的钨酸盐体系可能具有更优异的发光性质, 所以这方面的研究也应引起足够的重视.

基于以上原因, 在本工作中, 我们采用共沉淀法在不同反应条件下制备了不同 Eu³⁺ 掺杂浓度的 Gd₂W₂O₉ 和 Gd₂(WO₄)₃ 纳米发光材料. 通过对纳米材料样品的 X 射线衍射谱 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 照片的观察和分析, 对样品的结构和形貌进行了表征. 测量了各样品的发射光谱、激发光谱和光衰曲线, 计算了各样品的部分 Judd-Ofelt (J-O) 参数和 Eu³⁺ ⁵D₀ 能级量子效率, 绘制了不同基质中 Eu³⁺ 发光的浓度猝灭曲线, 对 Eu³⁺ 掺杂的 Gd₂W₂O₉ 和 Gd₂(WO₄)₃ 纳米发光材料的光致发光性质进行

* 国家自然科学基金 (批准号: 51002041), 黑龙江省自然科学基金 (批准号: A200812), 黑龙江省科技厅 2009 年度高新技术攻关项目 (批准号: 09A405), 黑龙江省教育厅科学技术研究计划 (批准号: 11551148), 哈尔滨师范大学青年学术骨干资助计划 (批准号: KGB200811) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: qingyumeng@yahoo.com.cn

了比较详细的研究.

2. 实 验

共沉淀法具有操作简单、经济,沉淀产物粒度小、形貌规则、掺杂均匀等优点,被广泛应用于金属氧化物晶体粉末和陶瓷材料的制备^[20-23].但是由于易生成不可控制的杂相,此方法较少用来制备钨酸盐(特别是稀土钨酸盐)材料.在本工作中,我们通过大量的实验总结出了用共沉淀法制备 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米材料的反应条件.具体方法是把事先制备好的 GdCl_3 和 EuCl_3 按所需比例($\text{RE}^{3+}(\text{Gd}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$ 总质量为 0.001mol)放入 20 mL 去离子水中,用浓盐酸调整溶液 pH 值为 2,配制成稀土溶液.把适当质量的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 水中,并用氨水调节溶液 pH 值到合适的数值.把稀土溶液缓慢滴入 Na_2WO_4 溶液中,同时进行搅拌,此时将有白色沉淀物生成.稀土溶液全部滴入后,将此白色悬浊液继续搅拌 30 min ,使反应进行完全.然后把白色沉淀物用去离子水洗涤数遍,再将沉淀物从水中离心分离放入干燥箱,在 80°C 下干燥 3 h .最后将干燥后的沉淀物放入马弗炉中 900°C 烧结 1 h 即可获得钨酸盐纳米样品.通过调节 Na_2WO_4 溶液的 pH 值以及 W^{6+} 和 RE^{3+} 的物质的量的比,可用以上方法制得 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米晶体.实验发现,滴入稀土溶液前 Na_2WO_4 溶液的 pH 值以及投料中 W^{6+} 和 RE^{3+} 的物质的量的比对能否获得纯相的钨酸盐及所得的钨酸盐种类有重大影响.经过反复实践,我们得到如下结果:当 Na_2WO_4 溶液的 pH 值为 $12-13$, $1.5 < [\text{W}^{6+}] : [\text{RE}^{3+}] < 2$ 时可获得纯相的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$; Eu 纳米材料;当 Na_2WO_4 溶液的 pH 值为 $10-11$, $[\text{W}^{6+}] : [\text{RE}^{3+}] > 3$ 时可获得纯相的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$; Eu 纳米材料.

实验用的各种化学试剂均为分析纯.各样品的 XRD 谱(X 射线衍射)由日本 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪测得, $\text{Cu K}\alpha 1$ 射线($\lambda = 1.5406\text{\AA}$),扫描速度为 $4.0^\circ/\text{min}$,步长 0.02° ,扫描范围 $2\theta = 10^\circ-60^\circ$,以国际标准硅为内标.扫描电镜照片由日本 HITACHI S-4800 场发射扫描电镜拍摄.发射光谱和激发光谱由日本 SHIMADZU RF-5301PC 光谱仪测得,激发光源为氙灯.荧光衰减曲线的测量中,样品发射光用法国 TR-550 光栅单色仪

分光,用数字示波器进行信号采集和平均,激发光源为 YAG: Nd 脉冲激光器的四倍频输出,波长 266 nm .

3. 结果与讨论

3.1. 样品晶体结构和形貌的表征

图 1 为不同 Eu^{3+} 掺杂浓度 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米晶体的 XRD 谱.从图 1 可以看出, $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 对应 JCPDS card # 23-1075,为简单单斜结构; $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 对应 JCPDS card # 23-1076,为底心单斜结构.各钨酸盐样品的 XRD 谱中没有观察到杂质的衍射峰,这说明制备的样品是纯相的.从图 1 中还可以看出,在两个样品组中,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的提高,各样品 XRD 谱的衍射峰强度都有所降低,并有宽化的趋势,这说明 Eu^{3+} 浓度的增加降低了基质材料的结晶度.但是即使在最高掺杂浓度时($40\text{ mol}\%$)样品 XRD 谱中仍未观察到明显的杂相衍射峰,这说明我们制备的钨酸盐材料具有较大的激活离子容量.

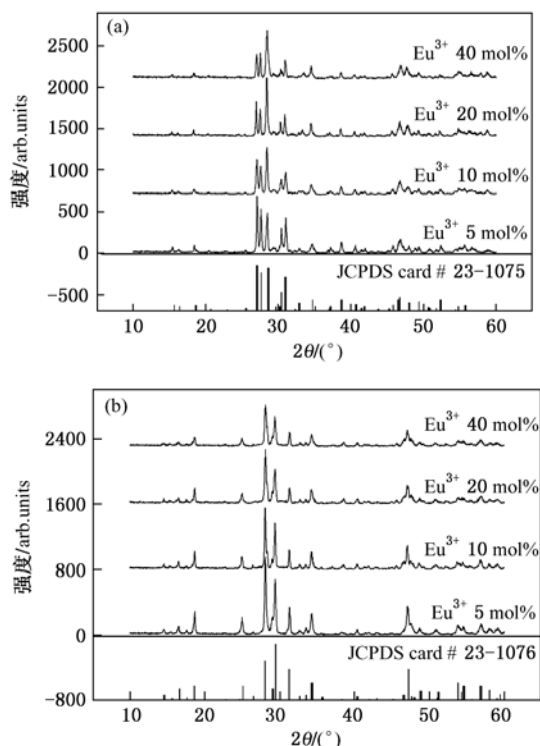


图 1 不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (a) 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ (b) 纳米晶体的 XRD 谱

根据 XRD 谱,通过谢勒公式计算,两种纳米样

品的平均粒径约为 80 nm, 与扫描电镜观测结果基本一致. 谢勒公式的具体形式为

$$D = k\lambda / [(\beta^2 - \beta_0^2)^{1/2} \cos\theta], \quad (1)$$

式中 $k = 0.9$; λ 为铜靶的 $K\alpha$ 辐射波长, 等于 0.154 nm; β 为衍射峰的半高全宽, β_0 为系统增宽修正, 由

单晶硅标样测得; θ 为衍射峰的位置 2θ 的一半. 图 2 为 Eu^{3+} 掺杂浓度为 5 mol% ($[\text{Eu}^{3+}]:[\text{Gd}^{3+}] = 5:95$) 的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米晶体的 SEM 照片(如无特别说明, 本文提及的 Gd-W-O 化合物纳米样品中的 Eu^{3+} 掺杂浓度均为 5 mol%).

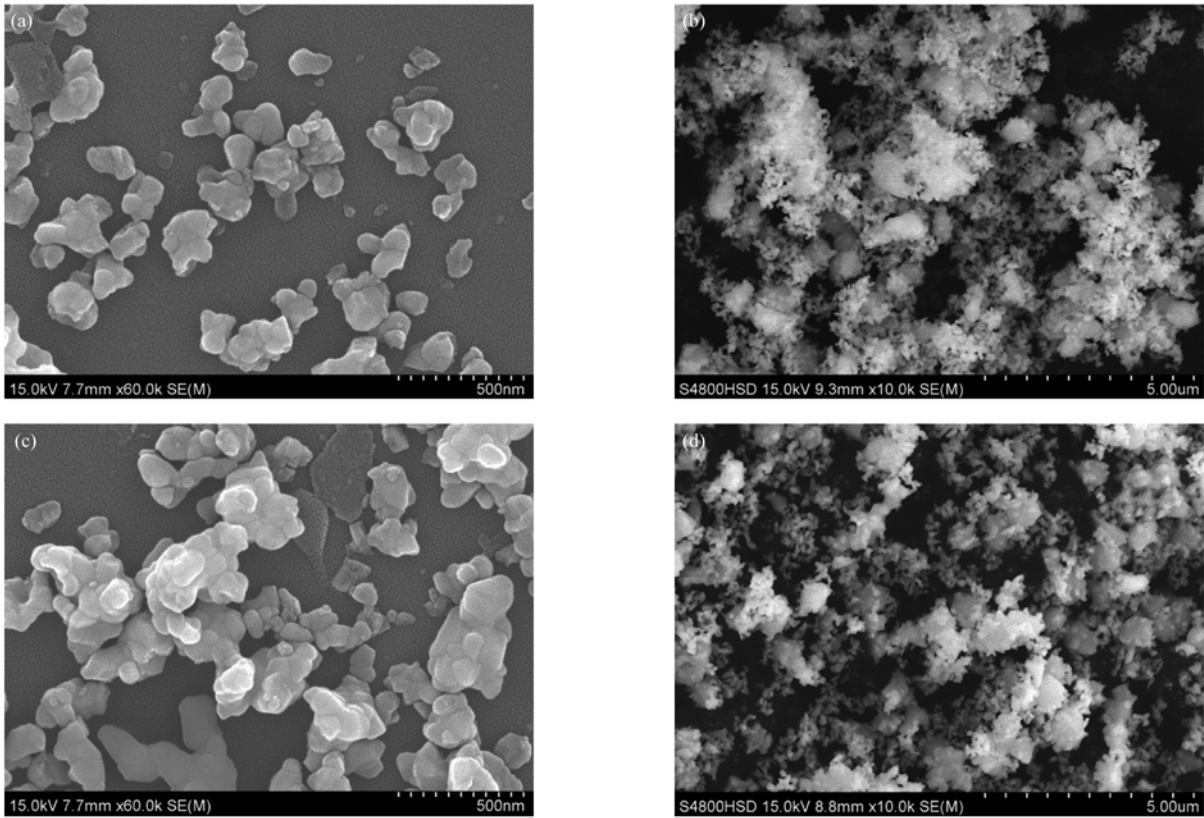


图 2 Eu^{3+} 掺杂浓度为 5 mol% 的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (a, b) 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ (c, d) 纳米晶体的 SEM 照片

3.2. Eu^{3+} 掺杂的钨酸盐纳米材料光致发光性质

图 3(a) 为 395 nm (对应 $\text{Eu}^{3+} {}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 跃迁吸收) 激发下各样品的发射光谱(插入的小图是放大后 670—730 nm 的发射光谱). 从图 3(a) 可以看出, 在不同样品中 $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 敏感跃迁发射的主峰位置有所不同, $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 位于 613 nm, $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 位于 615 nm; 582—602 nm 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁发射的位置没有变化, 但谱线形状存在较大差异; $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 样品中可以清楚地观察到 $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 跃迁的 579 nm 发射峰, 但这一发射在 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 样品中却很微弱, 只能观察到一点痕迹; 各样品 640—660 nm 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 和 680—710 nm 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁发光谱线形状也有较大差异. 产生以上现象可能是因为各样品具有不同的化学组分和晶体结构. 图 3(b) 和图 3(c) 为 465

nm 激发(对应 $\text{Eu}^{3+} {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁吸收) 和激发各样品电荷迁移带 (CTB) 时测得的发射光谱, 比较图 3(a), (b) 和 (c) 可以看出, 在不同波长激发下各样品发射光谱具有相近的谱线形状和发射峰位置.

图 4 为两种钨酸盐纳米材料 220—585 nm 的激发光谱, 监测波长 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 为 613 nm, $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 为 615 nm. 激发光谱由紫外区的宽带 (220—350 nm) 和可见区的窄带组成. 宽带光谱为 O-Eu 和 O-W 的电荷迁移带叠加而成, 一般认为 O-Eu 电荷迁移带中心在 250 nm 而 O-W 电荷迁移带在 300 nm 左右. 利用两个高斯函数的线形组合对两种样品激发光谱总的电荷迁移带部分进行了拟合, 拟合结果与实验曲线很好地吻合, 两个高斯曲线的中心位置均分别在 250 nm 和 300 nm, 分别对应 O-Eu 和 O-W 的电荷迁移带. 从图 4 可以看出 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 样品的 O-W 电荷迁移带强度较弱; 在

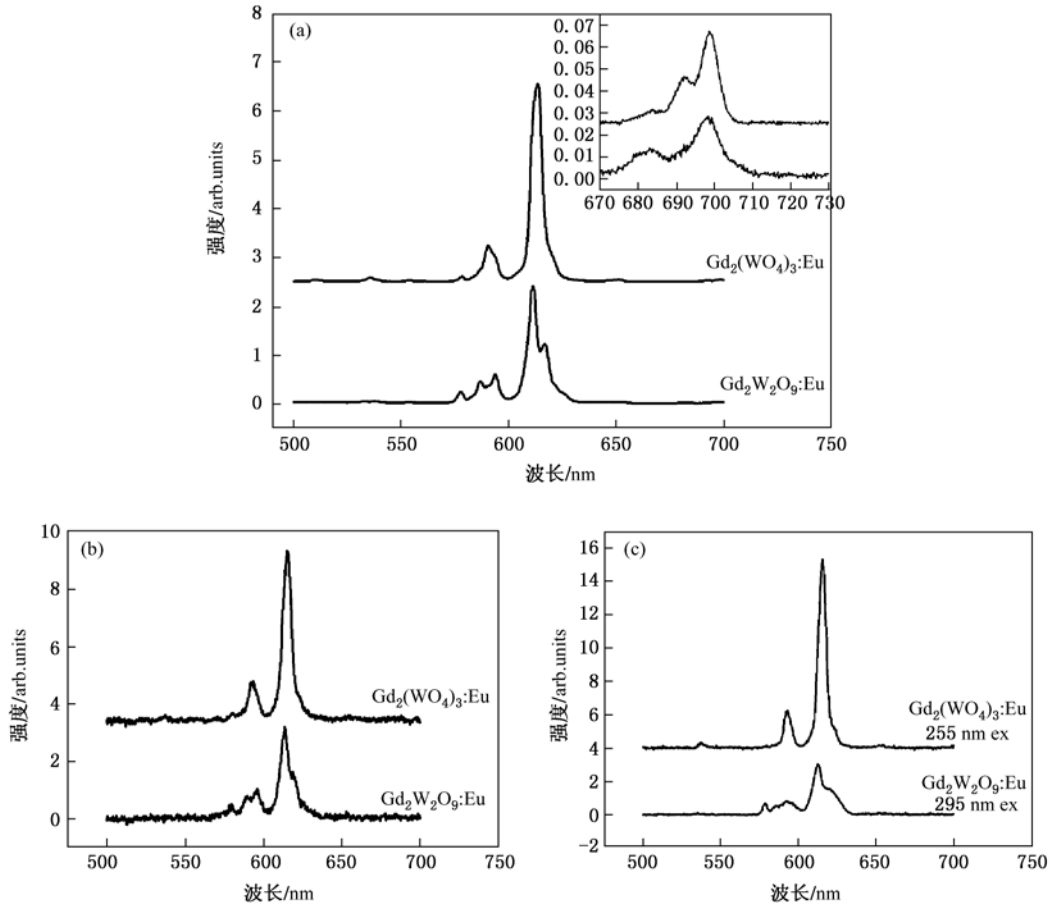


图3 Eu^{3+} 掺杂浓度为 5 mol% 的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米晶体的发射光谱 (a)395 nm 激发; (b)465 nm 激发; (c) 电荷迁移带激发, $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$:Eu 为 295 nm, $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$:Eu 为 255 nm

$\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$:Eu 样品中 O-W 电荷迁移带的强度高于 O-Eu 电荷迁移带, 这说明在这此样品中 O-W 电荷迁移带吸收能量能够更有效地传递到 Eu^{3+} . 激发谱中 355—580 nm 范围内的尖锐的线状激发峰对应的是 Eu^{3+} 4f—4f 跃迁吸收, 两种样品的 4f—4f 激发峰位置基本相同, 谱线形状近似, 但各样品 4f—4f 激发峰与其电荷迁移带激发峰强度的相对比有较大不同, 各 4f—4f 激发峰与其电荷迁移带激发峰强度相对比值见表 1. 从图 4 和表 1 可以看出, 较强的 4f—4f 激发峰位于 395 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 465 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$), 537 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$). 与各自的电荷迁移带相比, $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$:Eu 4f—4f 激发峰的相对激发强度大于 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$:Eu, 特别是在 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$:Eu 纳米晶体中 465 nm, 537 nm 处的激发峰强度已经超过了电荷迁移带的强度.

对各样品发射光谱和激发光谱的比较分析说明, 与常见的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$:Eu 一样, $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$:Eu 中

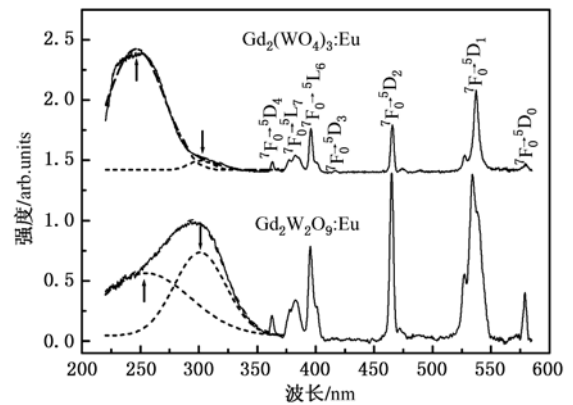


图4 Eu^{3+} 掺杂浓度为 5 mol% 的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米晶体的监测 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁发光时的激发光谱

$\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁的红色发光也能被 395 nm 和 465 nm 激发光有效激发. 多数以 Eu^{3+} 为发光中心的荧光粉中近紫外和蓝光范围的 4f—4f 激发峰的强度要远低于 CTB, 激发效率很低, 难以利用. 但在我们制备的

样品中 4f—4f 激发峰的强度却很强,特别是 Gd₂W₂O₉:Eu,其 395nm 和 465 nm 激发峰强度已经接

近或超过了 CTB,这使它在近紫外(蓝光)激发白光 LED 用红色荧光粉材料方面具有很大的应用潜力.

表 1 钨酸盐中 Eu³⁺ 4f—4f 激发峰强度与电荷迁移带激发峰强度的比值

样品	CTB	⁷ F ₀ → ⁵ D ₄ (363 nm)	⁷ F ₀ → ⁵ L ₇ (383 nm)	⁷ F ₀ → ⁵ L ₆ (395 nm)	⁷ F ₀ → ⁵ D ₂ (465 nm)	⁷ F ₀ → ⁵ D ₁ (537 nm)	⁷ F ₀ → ⁵ D ₀ (579 nm)
Gd ₂ (WO ₄) ₃ :Eu	1 (255 nm)	0.09	0.14	0.36	0.39	0.68	0.07
Gd ₂ W ₂ O ₉ :Eu	1 (295 nm)	0.21	0.34	0.78	1.39	1.38	0.40

3.3. 跃迁强度参数 Ω_λ 和 Eu³⁺ ⁵D₀ 能级量子效率的计算

为了表征稀土离子不同能级间的跃迁速率,J-O 理论^[24,25] 引出了一组跃迁强度参数 Ω_λ (λ = 2, 4, 6),也被称为 J-O 参数. 普遍而言, 跃迁强度参数 Ω_λ 会受到稀土离子所处的环境的影响,特别是 Ω₂ 与离子周围晶场环境密切相关,Ω₂ 反映了材料结构、配位对称性和有序性等特征,Ω₂ 越大,材料的共价性越强,反之,离子性越强. 因此可以通过跃迁强度参数了解稀土离子在不同基质中占据格位以及所处微观环境的情况.

在 Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F_J (J = 0—6) 跃迁中,⁵D₀ → ⁷F₁ 跃迁是磁偶极跃迁,⁵D₀ → ⁷F_{2,4,6} 跃迁是电偶极跃迁,⁵D₀ → ⁷F_{3,5} 跃迁既有电偶极跃迁的成分又有磁偶极跃迁的成分.⁵D₀ → ⁷F₀ 跃迁无论对电偶极跃迁还是磁偶极跃迁来说都是禁戒的. 实验中观察到的⁵D₀ → ⁷F₀ 跃迁发射是来自于⁵D₀ → ⁷F₂ 的“J” 状态混杂^[26,27]. 表 2 中给出了钨酸盐中 Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F_J (J = 0—4) 跃迁发光对应的平均能量(cm⁻¹).

根据 Judd-Ofelt 理论, Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F₁ 磁偶极跃迁速率可以表示为

$$A_{md} = \frac{64\pi^4 k_{md}^3}{3h(2J' + 1)} n^3 S_{md}, \quad (2)$$

表 2 钨酸盐中 Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F_J 发光对应的平均能量(cm⁻¹)

	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄
Gd ₂ (WO ₄) ₃ :Eu	17291	16926	16297	15344	14314
Gd ₂ W ₂ O ₉ :Eu	17302	16931	16282	15382	14318

表 3 Eu³⁺ 离子⁵D₀→⁷F_J (J=2,4,6) 的约化矩阵元

	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	⁵ D ₀ → ⁷ F ₆
U ⁽²⁾	0.0032	0	0
U ⁽⁴⁾	0	0.0023	0
U ⁽⁶⁾	0	0	0.0002

式中 k_{md}为⁵D₀→⁷F₁ 磁偶极跃迁所对应发射光的波数;n 为基质的折射率(稀土钨酸盐的折射率一般在 1.5 左右^[12]);h 为普朗克常数;J' 为跃迁初态的光谱支项,在这里 J' = 0;S_{md}为⁵D₀→⁷F₁ 跃迁的磁偶极跃迁的谱线强度,因为磁偶极跃迁几乎不受外部环境的影响,其跃迁速率几乎不随环境的改变而变化,所以一般认为对于确定跃迁的 S_{md} 值与基质无关,是一个常数. 对于 Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F₁ 跃迁,通过文献[28] 中的数据我们可以计算出 S_{md} 数值为 7.83 × 10⁻⁴² esu (c) cm². 出于 J-O 理论计算的习惯,本小节中各参数均采用高斯单位制.

⁵D₀→⁷F_J (J=2,4,6) 的跃迁是电偶极跃迁,因此辐射跃迁速率可以表示为

$$A_J = \frac{64\pi^4 e^2 k^3}{3h(2J' + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \Psi J \| U^\lambda \| \Psi' J' \rangle^2, \quad (3)$$

其中 e 为电子的电量,k 为电偶极跃迁发射光的波数,J' 为跃迁初态的光谱支项,Ω_λ 为跃迁强度参数,⟨ΨJ||U^λ||Ψ'J'⟩² 为从态 |Ψ'J'⟩ 到态 ⟨ΨJ| 跃迁的约化矩阵元的平方.⁵D₀→⁷F_J (J=2,4,6) 跃迁的约化矩阵元的平方见表 3.

把表 2,3 中的数值代入(3)式,得到

$$A_J = \frac{64\pi^4 e^2 k^3}{3h(2J' + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \times \Omega_J \langle \Psi J \| U^\lambda \| \Psi' J' \rangle^2, \quad (4)$$

所以电偶极与磁偶极跃迁速率之比可以写为

$$\frac{A_J}{A_{\text{md}}} = \frac{e^2 k_J^3}{S_{\text{md}} k_{\text{md}}^3} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \times \Omega_J \langle \Psi_J \| U^\lambda \| \Psi' J' \rangle^2. \quad (5)$$

各能级的跃迁速率与其发射光谱积分强度成

正比, 即 $\frac{A_J}{A_{\text{md}}} = \frac{\int I_J(k) dk}{\int I_{\text{md}}(k) dk}$, 所以利用 Eu^{3+} 掺杂材料的

的发射光谱就可以根据(5)式计算得到 Ω_J . 由于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ 跃迁发射非常弱, 并且位于红外区, 我们无法观察到这一发射, 因此无法计算 Ω_6 的值, 只能计算 Ω_2 和 Ω_4 .

通过实验测得的数据还可以计算出 Eu^{3+} 的 5D_0 能级发光的量子效率. Eu^{3+} 的 5D_0 能级的荧光寿命 τ 和辐射跃迁速率 A_R 、无辐射跃迁速率 A_N 有如下关系:

$$\frac{1}{\tau} = A_R + A_N, \quad (6)$$

式中 A_R 等于每个 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4,)$ 跃迁速率之和 $\sum_{J=0,1,2,3,4} A_J$ (由于红外区的 5D_0 能级发射很弱, 因此这里可以忽略不计), 因此 Eu^{3+} 的 5D_0 能级量子效率可以表示为

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_N} = \tau \sum_{J=0,1,2,3,4} A_J. \quad (7)$$

我们测量了 266 nm 脉冲激光激发下 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米样品的 5D_0 能级的

荧光衰减曲线(监测 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁发光), 对荧光衰减曲线进行单 e 指数衰减拟合即可得到 τ 的值, 把 τ 的值代入(7)式中便可求出 η . 表 4 列出了不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米样品的 Ω_2, Ω_4, τ 和 η 的值.

从表 4 中的数据可以看出在 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 基质中, 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, 样品的 Ω_2 值增大, 而在 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 中并没有观察到同样的变化趋势. 这可能是因为, $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 为底心单斜结构, 当激活离子处于反演中心位置时, 其电偶极跃迁是选择跃迁定则所禁戒的. 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, 基质的结晶度降低, $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 原有的晶体结构在一定程度上被破坏, 激活离子逐渐偏离反演对称中心位置, 电偶极跃迁的禁戒被部分解除, 从整体上看这将提高 $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的电偶极跃迁的跃迁速率, 使 Ω_2 增大. 而 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 基质为简单单斜结构, 对称元素中不含反演对称中心, 所以在 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9: \text{Eu}$ 样品中没有发现类似的现象. 依照以上讨论, $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 基质中随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, 样品的 Ω_4 也应增大, 但是从表 4 中的数据可以看出, 这一趋势远没有 Ω_2 的变化明显, 这可能是因为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 的电偶极跃迁的跃迁速率很小, 发光较弱, 因此在计算 Ω_4 时本身就存在较大的误差; 另外 $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁对发光中心所处环境的敏感程度也较 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 这一著名的“敏感跃迁”低得多.

表 4 不同掺杂浓度 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Eu}$ 和 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9: \text{Eu}$ 纳米材料的部分 J-O 参数, 荧光寿命及量子效率

样品组	浓度/mol%	$\Omega_2/10^{-20} \text{cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{cm}^2$	A_R/s^{-1}	$(A_N + A_R)/\text{s}^{-1}$	τ/ms	$\eta/\%$
$\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Eu}$	1	5.47	0.22	217.6	1872.6	0.534	11.62
	5	5.86	0.21	227.1	1984.1	0.504	11.45
	10	5.89	0.24	231.6	2061.8	0.485	11.23
	15	6.27	0.21	238.1	2171.0	0.461	10.95
	20	6.49	0.23	247.1	2173.9	0.460	11.36
	25	6.52	0.23	247.5	2281.1	0.438	10.85
	30	6.54	0.22	248.5	2320.1	0.431	10.73
	40	6.63	0.24	251.4	2590.6	0.386	9.71
$\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9: \text{Eu}$	1	4.50	0.24	222.3	1818.2	0.55	12.22
	5	4.42	0.28	210.3	1851.9	0.54	11.37
	10	4.34	0.22	189.7	1886.8	0.53	10.06
	15	4.49	0.27	192.1	1923.1	0.52	9.99
	20	4.58	0.23	193.7	2702.7	0.37	7.17
	25	4.51	0.22	191.3	4378.3	0.23	4.37
	30	4.45	0.22	189.5	6451.6	0.155	2.94
	40	4.58	0.29	195	7812.5	0.128	2.49

从表 4 中的数据还可以看出,在两种纳米材料中,样品的量子效率随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加而降低,但 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 样品组中下降的更加明显. 这是因为 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加提高了发光中心之间的能量传递速率,处于激发态的电子的能量将更容易被传递到猝灭中心,这将提高激发态电子的无辐射弛豫速率,使发光能级的量子效率降低. 但在 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 样品组中,由于基质为有心结构,随着 Eu^{3+} 浓度的提高,在无辐射弛豫速率提高的同时,辐射跃迁速率也有所提高(提高原因见上文中对跃迁强度参数随 Eu^{3+} 浓度的提高而增大的讨论);另外,与在 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 基质中相比,在 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 基质中 Eu^{3+} 具有更多的配位离子,处于更复杂的微观环境中,由于配位离子的屏蔽, Eu^{3+} 之间的能量传递速率较低. 由于以上两点原因,使得 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 样品组中,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加样品量子效率和荧光寿命降低的比 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 样品组中更加明显.

3.4. Eu^{3+} 掺杂的钨酸盐纳米材料发光的浓度猝灭

激活离子的猝灭浓度是发光材料的重要性能指标,为了了解两种基质材料中激活离子的猝灭浓度,我们测量了不同 Eu^{3+} 掺杂浓度(1—40 mol%) 的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米晶体发射光谱,计算了 $\text{Eu}^{3+5}\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁的红色发光的积分强度,绘制了两组样品的浓度猝灭曲线.

图 5 (a) 和 (b) 分别为 395 nm 激发下 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米晶体中 $\text{Eu}^{3+5}\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁的红色发光的浓度猝灭曲线,横坐标是 Eu^{3+} 的掺杂浓度,纵坐标是 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁的红色发光的积分强度. 从图 5(a) 和 (b) 可以看出 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米晶体中发光的最大值出都现在 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 20% 时,此后浓度进一步增加是发光强度开始减弱,这主要是由于当浓度达到一定值后,激活离子之间的能量传递时激发态电子的能量更容易传递到猝灭中心,另外过大的掺杂浓度对基质结晶度的破坏也将起到一定的作用. 进一步研究表明,各组样品在电荷迁移带激发和 465 nm 激发下 $\text{Eu}^{3+5}\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁的红色发光的浓度猝灭情况与 395 nm 激发时大体相同.

3.5. CIE (Commission International de l'Eclairage) 色坐标的计算

我们还计算了不同 Eu^{3+} 掺杂浓度 (1—40

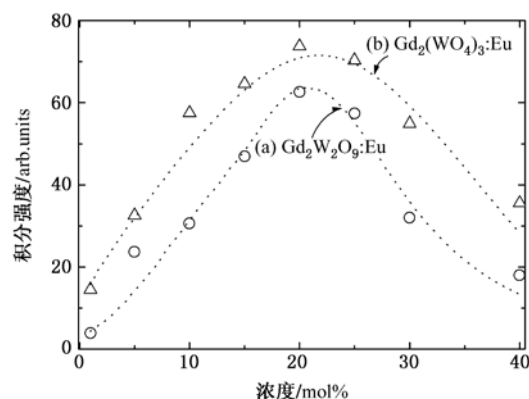


图 5 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ (a) 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ (b) 纳米晶体 395 nm 激发下 $\text{Eu}^{3+5}\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁发光的浓度猝灭曲线

mol%) 的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米发光材料的色坐标值,并记录在表 5 中. 从表 5 中的数据可以看出,在两组样品中色坐标的 x 值(x 代表经过视觉修正后样品发光中红光所占的比例; y 代表绿光所占的比例;代表蓝光比例的 z 没有写出,但 x, y, z 满足 $x + y + z = 1$) 与跃迁强度参数 Ω_2 的变化趋势相同,即色坐标的 x 值在 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 基质中随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加而增大;在 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 基质中则没有这一现象,其原因与 3.3 节中讨论的 Ω_2 的变化趋势产生的原因相同,这里不再重复.

表 5 不同掺杂浓度 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 和 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 纳米材料的色坐标值

	Con(mol%)	x	y
$\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$	1	0.628	0.366
	5	0.637	0.360
	10	0.638	0.361
	15	0.644	0.355
	20	0.643	0.355
	25	0.645	0.353
	30	0.646	0.352
	40	0.646	0.352
$\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$	1	0.621	0.376
	5	0.616	0.380
	10	0.619	0.379
	15	0.619	0.378
	20	0.624	0.374
	25	0.620	0.377
	30	0.619	0.379
	40	0.622	0.375

我们将最佳掺杂浓度(发光强度最大时的掺杂浓度 20 mol%)的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米材料的色坐标值标注在色坐标图中(见图 6), 并和 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 商品红粉的色坐标进行了比较. $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米材料的色坐标值(x, y)分别为(0.624, 0.374)和(0.643, 0.355),这与 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 商品红粉的色坐标值(0.64, 0.34)^[29]非常接近. 另外图 6 中还标出了 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 黄色荧光粉的色坐标值(0.461, 0.525)^[29]. 通过色坐标值的比较可知,我们制备的钨酸盐体系荧

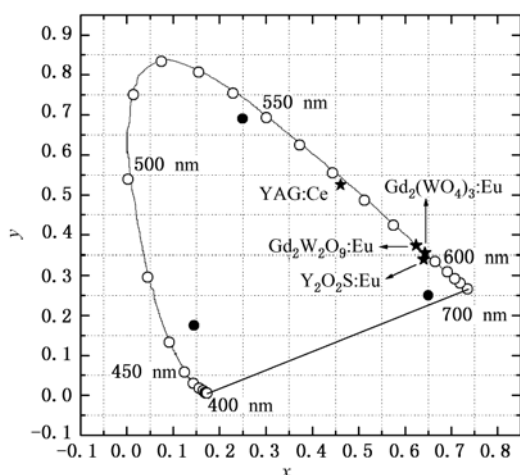


图 6 CIE 色坐标图

可以用作近紫外芯片三基色白光 LED 系统的红色荧光粉;还可作为补色荧光粉,用来弥补已商品化的 GaN 蓝光芯片 + $\text{YAG}:\text{Ce}$ 黄色荧光粉白光 LED 系统红光成分的不足,提高其显色性.

4. 结 论

本工作采用共沉淀法在不同反应条件下制备了纯单斜相的 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米晶体. 此方法具有操作简单,烧结时间短(1 h)、温度低(900℃),整个实验过程耗时少(整个样品合成过程可在 6—7 h 内完成)和产物粒径小的优点. 通过 X 射线衍射谱(XRD)和扫描电镜(SEM)照片,对样品的结构和形貌进行了表征,证明所得的样品均为单斜结构,平均粒径约为 80 nm. 测量了各样品的发射光谱和激发光谱,并通过实验数据计算了各样品的 J-O 参数和量子效率. 对样品光致发光性质的研究结果说明,与比较常见的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 一样, $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 中 $\text{Eu}^{3+} D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的红色发光也能被 395 nm 和 465 nm 激发光有效激发,具有近紫外(蓝光)相对激发效率高,猝灭浓度大的特点,并且制备过程中价格较贵的钨酸盐用量较少,可有效地降低成本,有潜力成为高效的近紫外(蓝光)激发白光 LED 用红色荧光粉材料.

- [1] Wan Y, Han W J, Liu J H, Xia L H, Mateos X, Petrov V, Zhang H J, Wang J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 278 (in Chinese) [万勇、韩文娟、刘均海、夏临华、Xavier Mateos、Valentin Petrov、张怀金、王继扬 2009 物理学报 **58** 278]
- [2] Zang J C, Zheng K, Zou Y L, Wu J P, Song Y R, Liu G Q, Feng B H, Zhang D X, Liu Y L, Zhu K 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 609 (in Chinese) [臧竞存、郑锴、邹玉林、吴敬朋、宋晏蓉、刘国庆、冯宝华、张东香、刘玉龙、朱格 2010 物理学报 **59** 609]
- [3] Chen G X, Zhang Q Y, Zhao C, Shi D M, Jiang Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1321 (in Chinese) [陈敢新、张勤远、赵纯、石冬梅、姜中宏 2010 物理学报 **59** 1321]
- [4] Vodehits A I, Orlovich V A, Apanasevich P A, Basiev T T, Zverev P G 2007 *Opt. Mater.* **29** 1616
- [5] Huang J P, H. S. Luo, Zhou P L, Yu X B, Li Y K 2007 *J. Lumin.* **126** 881
- [6] Ryu J H, Bang S Y, Kim W S, Park G S, Kim K M, Yoon J W, Shim K B, Koshizaki N 2007 *J. Alloys Compd.* **441** 146
- [7] Longo V M, Orhan E, Cavalcante L S, Porto S L, Espinosa J W M, Varela J A, Longo E 2007 *Chem. Phys.* **334** 180
- [8] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, Nurmikko A 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 416
- [9] Bhargava R N 1996 *J. Lumin.* **70** 85
- [10] Jia M L, Zhang J H, Lu S Z, Sun J T, Luo Y S, Ren X G, Song H W and Wang X J 2004 *Chem. Phys. Lett.* **384** 193
- [11] Song H W, Chen B J, Peng H S, Zhang J S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1776
- [12] Zhao C H, Zhang B P, Shang P P 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5539
- [13] Kodaira C A, Brito H F, Malta O L, Serra O A 2003 *J. Lumin.* **101** 11
- [14] Kodaira C A, Brito H F, Felinto M C F C 2003 *J. Solid State Chem.* **171** 401
- [15] Jia P Y, Liu X M, Yu M, Luo Y, Fang J, Lin J 2006 *Chem. Phys. Lett.* **424** 358
- [16] Pullar R C, Farrah S, Alford N McN 2007 *Journal of the European Ceramic Society* **27** 1059
- [17] Kodaira C A, Brito H F, Teotonio E E S, Felinto M C F C, Malta O L, Brito G E S 2004 *J. Braz. Chem. Soc.* **15** 890
- [18] Wang Y G, Ma J F, Tao J T, Zhu X Y, Zhou J, Zhao Z Q, Xie L J, Tian H 2007 *Ceramics International* **33** 1125

- [19] Fu H B, Pan C S, Zhang L W, Zhu Y F 2007 *Mater. Res. Bull.* **42** 696
- [20] Di W H, Wang X J, Chen B J, Lu S Z, Zhao X X 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 13154
- [21] He C, Guan Y F, Yao L Z, Cai W L, Lia X G, Yao Z 2003 *Mater. Res. Bull.* **38** 973
- [22] Huang Y H, Jiang D L, Zhang J X, Lin Q L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 300 (in Chinese) [黄毅华、江东亮、张景贤、林庆玲 2010 物理学报 **59** 300]
- [23] Jiang B X, Huang T D, Wu Y S, Liu W B, Pan Y B, Feng T, Yang Q H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3407
- [24] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [25] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [26] Ray S, Pramanik P, Singha A, Roy A 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 094312
- [27] Nishimura G, Kushida T 1988 *Phys. Rev. B* **37** 9075
- [28] Reisfeld R, Greenberg E, Brown R N, Drexhage M G, Jørgensen C K 1983 *Chem. Phys. Lett.* **95** 91
- [29] Tian Y, Qi X H, Wu X W, Hua R N, Chen B J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 10767

Luminescent properties of Eu^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ and $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ nanophosphors*

Feng Xiao-Hui Meng Qing-Yu[†] Sun Jiang-Ting Lü Shu-Chen Sun Li-Nan

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Excited State of Heilongjiang Province, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

(Received 16 June 2010; revised manuscript received 19 September 2010)

Abstract

Eu^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ and $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ nanophosphors with different concentrations were prepared via a co-precipitation method. The structure and morphology of the nanocrystal samples were characterized by using X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FE – SEM). The emission spectra and excitation spectra of the samples were measured, the J – O parameters and the quantum efficiencies of the 5D_0 level of Eu^{3+} of the samples were calculated, and the concentration quenching curves of Eu^{3+} luminescence in different hosts were given. The study results indicate that similar to the $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$, the red emission of $\text{Eu}^{3+} D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition in $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ can also be effectively excited by 395 nm near – UV light and 465 nm blue light. So the $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ red phosphors may have a potential application for white light emitting diodes.

Keywords: white LED, red nanophosphors, Eu^{3+} , tungstate

PACS: 78.55.–m, 78.67.–n

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51002041), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province of China (Grant No. A200812), the High and New Technique Project of Heilongjiang Province Science and Technology Department of China (Grant No. 09A405), the Science and Technology Research Program of Heilongjiang Provincial Education Department of China (Grant No. 11551148), and the Foundation for Young Key Scholars of Harbin Normal University, China (Grant No. KGB200811).

[†] Corresponding author. E-mail: qingyumeng@yahoo.com.cn