

# 发光二极管用 $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红光荧光粉 激发谱强度的调控\*

任艳东 吕树臣†

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 哈尔滨 150080)

(2010年10月19日收到; 2011年3月3日收到修改稿)

采用化学共沉淀法制备了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂摩尔分数不同、煅烧温度不同的  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  系列发光粉体, 所制备的粉体均具有  $\text{Eu}^{3+}$  特征的强室温红光荧光发射. 通过调节煅烧温度和掺杂摩尔分数来调控近紫外和蓝光吸收强度, 进而调控用 395 nm 的近紫外光和 465 nm 的蓝光激发样品所得红光发光强度. 研究表明, 所制备的  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红光荧光粉可以被紫外和蓝光发光二极管有效激发, 且可作为红光发光二极管用荧光粉.

**关键词:** 稀土掺杂,  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , 光致发光, 白光发光二极管

**PACS:** 78.55.Hx, 85.60.Jb

## 1. 引言

稀土掺杂的固体发光材料在光开关、激光窗口、光纤通信、图像显示、医学、固态光源等方面都有广泛用途<sup>[1]</sup>. 钨和稀土是我国的丰产元素, 为充分利用钨和稀土资源、寻找新型固体发光材料, 近十年来对钨酸盐的合成、性质、反应机理的研究十分活跃<sup>[2]</sup>, 相关的应用受到广泛重视.  $\text{SrWO}_4$  是一种非常有应用前景的钨酸盐.  $\text{SrWO}_4$  在紫外光激发下会发出荧光, 而且其发光性能稳定, 是一种很好的荧光材料. 为了增加  $\text{SrWO}_4$  的发光区域, 扩大其发光范围, 可以对其掺杂稀土离子, 合成出三原色荧光粉体.  $\text{SrWO}_4$  是优良的发光基质材料, 且有望成为白光发光二极管(LED)的基质材料, 它是白光LED的一个研究热点<sup>[3-8]</sup>. 目前, 基于蓝光LED激发的白光LED用的商业红光发光荧光粉仅限于硫化物基材料, 如  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{ZnCdS}:\text{Cu}^+$  等<sup>[9]</sup>. 硫化物基荧光粉是一类重要的荧光粉, 但硫化物红光荧光粉也有一些缺点, 如蓝光激发下发光效率低, 发射谱半高全宽大以及化学稳定性差等<sup>[10]</sup>. 因此, 研究在近紫外到蓝光光谱区具有较高吸收且稳定的无机稀土基红光荧光粉极具

吸引力和挑战性<sup>[11]</sup>.

白钨矿结构的钨酸盐已经被证实是重要的光学材料<sup>[12]</sup>, 因其以化学性质稳定和声子能量低的特点, 在荧光、磷光和激光等光电材料中扮演着重要的角色. 文献[13—17]指出,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的钨酸盐和钼酸盐在近紫外区有较强的吸收且发射的红光较强, 具有良好的色纯度. 这些结果表明,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的钨酸盐或钼酸盐有望成为LED用红光荧光粉的候选材料. 正是基于这种考虑, 为了找到适用于LED新的高效红光发光荧光粉, 本文用共沉淀反应法制备适合于紫外、紫光和蓝光LED激发的红光荧光粉  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , 并对其发射性质进行研究. 我们的前期研究工作<sup>[18]</sup>表明, 钨酸根与稀土离子间存在较强的能量传递现象. 本文还将研究通过调节煅烧温度和掺杂浓度来调控基质与稀土离子对近紫外和蓝光的吸收强度, 以求找到在近紫外到蓝光光谱区具有高吸收的条件.

## 2. 实验

本文采用化学共沉淀法制备  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  发光粉体. 按照确定的摩尔分数称取  $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 将其制成水溶液. 把一定摩尔分数的

\* 黑龙江省自然科学基金(批准号:A200812)和哈尔滨师范大学科技发展预研计划(批准号:08XYG-02)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶于浓  $\text{HNO}_3$  配成一定比例的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液. 在磁力搅拌的条件下, 向  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液中缓慢地滴入  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液. 滴加完成后继续搅拌, 以保证  $\text{Eu}^{3+}$  均匀地分散到  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液中. 再把上述混合溶液缓慢地滴入到一定比例的  $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液中, 用氨水调节其 pH 值, 然后恒温反应 1 h. 将得到的沉淀物经过多次洗涤过滤, 再采用离心分离的方法将沉淀物分离出来, 放入干燥箱, 在 70—90 °C 下干燥数小时. 将干燥后的沉淀物放入马弗炉中, 分别经 700, 800, 900 °C 烧结 2 h, 冷却后研磨即获得所需荧光粉.

样品的光致发光谱及其激发光谱在室温下用日立公司生产的 FL-4500 型荧光光谱仪测定. X 射线衍射 (XRD) 谱用英国 Bede 公司生产的 D1 型 XRD 仪测得 (Cu 靶  $K\alpha$  辐射). 样品的尺寸、形貌用日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 样品的晶相结构和形貌

图 1(a) 是煅烧温度为 900 °C 的  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_m^{3+}$  (摩尔分数  $m$  分别为 0.01, 0.05, 0.20) 样品的 XRD 谱. 从图 1(a) 可以看到, 所测样品的衍射峰与 JCPDS 编号 08-0490 的标准谱图完全相符, 属  $\text{SrWO}_4$  体心四方结构, 且随着掺杂稀土离子摩尔分数的提高, XRD 峰的相对积分强度减弱、衍射峰均向大角度方向发生微小偏移 (图 1(a) 内插图). 图 1(b) 是  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_{0.20}^{3+}$  样品经 700, 800 和 900 °C 煅烧后的 XRD 谱, 所测样品的衍射峰与 JCPDS 编号 08-0490 的标准谱完全相符, 属  $\text{SrWO}_4$  体心四方结构. 从图 1(b) 可以看出, 随着煅烧温度的提高, XRD 峰的积分强度减弱 (表 1).  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的 XRD 峰强度随着掺杂稀土离子摩尔分数和煅烧温度的提高而减小, 这是由于随着掺杂稀土离子摩尔分数和煅烧温度的提高有更多的  $\text{Eu}^{3+}$  进入晶格替代  $\text{Sr}^{2+}$ , 最终导致基质  $\text{SrWO}_4$  的衍射峰强度降低. 而随着掺杂稀土离子摩尔分数的增加, 衍射峰向大角度方向发生微小偏移是因为  $\text{Eu}^{3+}$  的离子半径比  $\text{Sr}^{2+}$  的离子半径小, 高浓度的  $\text{Eu}^{3+}$  替代  $\text{Sr}^{2+}$  导致晶格发生畸变的缘故.

图 2 为  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_{0.05}^{3+}$  的 SEM 像. SEM 像显示粉

体颗粒形态接近球状, 并且轮廓清晰, 平均直径约为 5  $\mu\text{m}$  左右, 但有轻微团聚现象. 表 1 给出的是 XRD 谱得到的样品的晶体学尺寸, 为纳米量级. 而 SEM 得出的是这些纳米量级小粒子团聚在一起的尺寸.

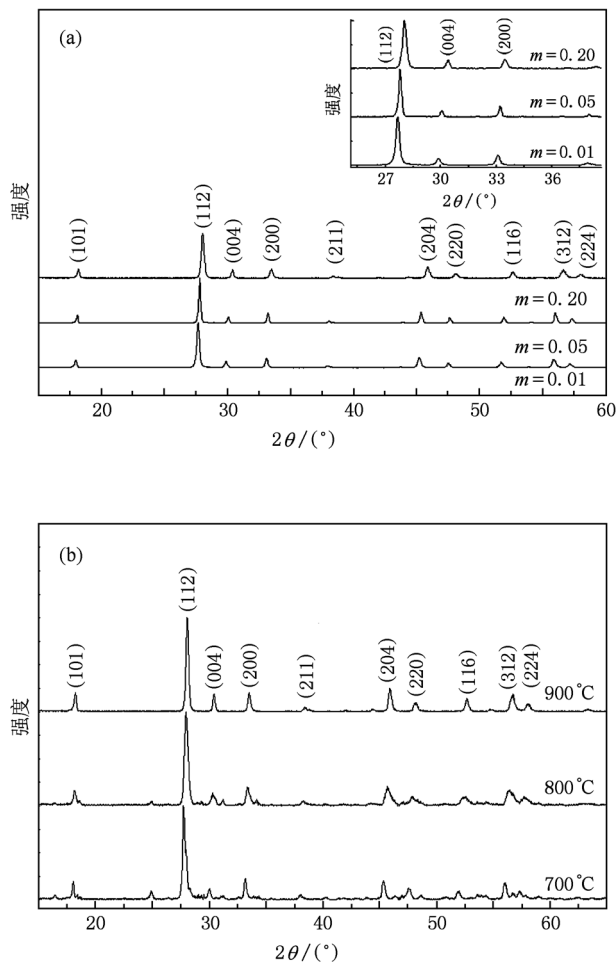


图 1  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的 XRD 谱 (a) 煅烧温度为 900 °C 的  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_m^{3+}$  ( $m = 0.01, 0.05, 0.20$ ) 样品, 内插图为局部放大; (b) 不同温度煅烧的  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_{0.20}^{3+}$  样品

表 1  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_{0.20}^{3+}$  样品在不同温度煅烧后的平均晶粒尺寸和 XRD 峰积分强度

煅烧温度/°C	700	800	900
平均晶粒尺寸/nm	19.4	24.7	35.0
XRD 峰积分强度	2.71	1.22	0.39

#### 3.2. 样品的发光特性

##### 3.2.1. $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的激发光谱分析

图 3 是分别在温度为 700, 800, 900 °C 下煅烧得到的  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_{0.20}^{3+}$  样品, 在监测  $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  的特

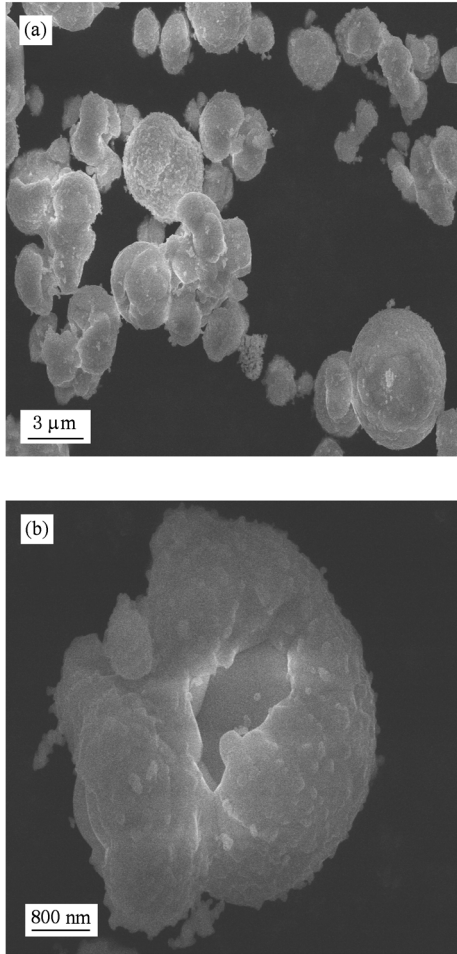


图2 SrWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品的SEM像 (a) SrWO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.05</sub><sup>3+</sup>的SEM像, (b)为(a)图局部放大

征发射(激发光波长  $\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$ )时的激发光谱. 图4是经900 °C煅烧、掺杂稀土离子摩尔分数不同的SrWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品激发光谱, 其监测波长为613 nm. 从图3和图4可以看出: SrWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品的激发光谱都是由一个宽带和一些尖峰构成. 250—350 nm之间的宽激发带来自W-O和Eu-O的电荷迁移带, 而尖锐的激发峰来自于Eu<sup>3+</sup>的F—F吸收, 它们分别对应 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 跃迁, 其中 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 的激发峰最强. 这为近紫外和蓝光区有效激发提供了可能. 此外, 在监测稀土离子发射的激发谱中有基质的吸收, 表明基质(WO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>与稀土离子间存在能量传递现象.

对于近紫外和蓝光LED激发的荧光粉, 我们总希望荧光粉在395 nm附近和蓝光区有较强的吸收. 从图3可以观察到, 随着煅烧温度的不断升高,

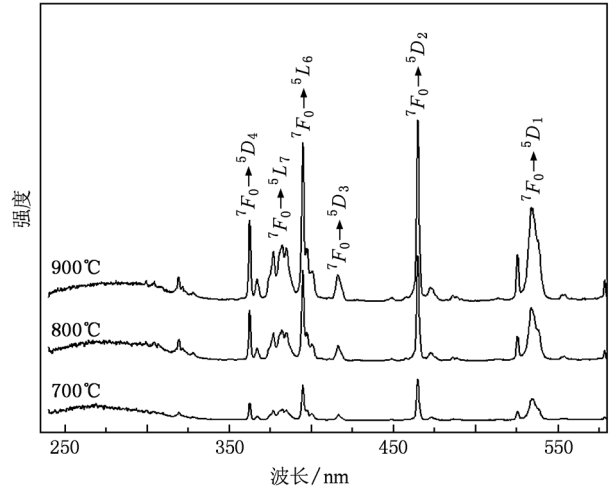


图3 SrWO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.20</sub><sup>3+</sup>的激发光谱

激发谱中Eu<sup>3+</sup>的F—F跃迁的强度都在增加, 而电荷迁移带峰值的相对强度逐渐减小. 原因是随着煅烧温度的升高有更多的Eu<sup>3+</sup>进入晶格替代Sr<sup>2+</sup>, 因而被激发的Eu<sup>3+</sup>增加, 所以激发强度逐渐增加. 由于激发能量更多地被稀土离子吸收, 因此导致电荷迁移带峰值的相对强度逐渐减小. 同时也可看出, 通过调节煅烧温度, 我们可以控制Eu<sup>3+</sup>激发峰强度与电荷迁移带强度的比例.

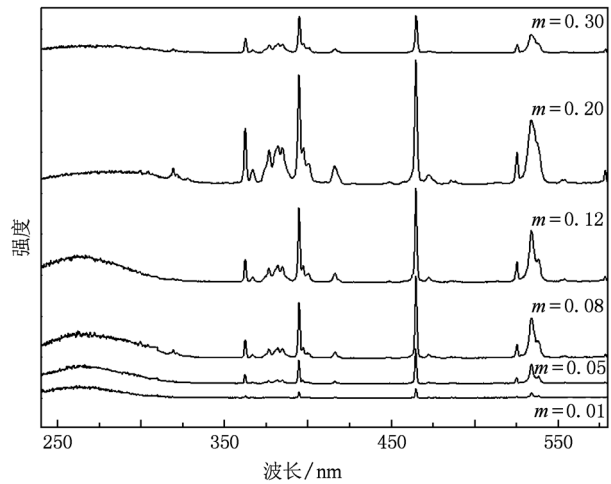


图4 煅烧温度为900 °C的SrWO<sub>4</sub>:Eu<sub>m</sub><sup>3+</sup>样品的激发光谱

从图4可以观察到, 随掺杂稀土离子摩尔分数的增加( $m = 0.01—0.20$ ), 激发谱中Eu<sup>3+</sup>的F—F吸收强度逐渐增强, 而当稀土离子的摩尔分数继续增加时, Eu<sup>3+</sup>的F—F吸收强度随之减弱. 当掺杂稀土离子摩尔分数过大时, 由于Eu<sup>3+</sup>离子间的距离变小, 离子间的相互作用增强, 发生交叉弛豫,

导致  $\text{Eu}^{3+}$  激发峰强度减弱.  $\text{Eu}^{3+}$  的  $F-F$  吸收在  $m = 0.20$  时峰强度最强. 此外, 还可以看出  $\text{Eu}^{3+}$  的  $F-F$  吸收强度与电荷迁移带强度之比随着掺杂稀土离子摩尔分数的增加而增加. 这表明通过调节掺杂稀土离子的摩尔分数, 可以控制  $\text{Eu}^{3+}$  激发峰强度与电荷迁移带强度的比例.

### 3.2.2. $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉体发射光谱分析

图 5 是  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_{0.20}^{3+}$  粉体在波长为 362, 395, 465 nm 光激发下不同煅烧温度样品的发射光谱. 从图 5 (a), (b), (c) 可以看到发射光谱的形状相同, 发射光谱分别对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ) 辐射跃迁. 其中位于 590 nm 的较弱的发射峰是  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  跃迁; 位于 613

nm 的强且尖锐的发射峰对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  的跃迁. 由此可知, 本文制备的荧光粉可以被波长为 362, 395, 465 nm 光有效激发.  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  的跃迁强度远远大于  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  的跃迁强度, 说明  $\text{Eu}^{3+}$  在该荧光粉中占据了非对称中心位置. 随着煅烧温度的增加 (从 700 °C 增加到 900 °C), 发射强度也随之增加, 当煅烧温度增加到 900 °C 时, 发射光强度达到最大值. 特别是本文得到的红光荧光粉其  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  发射谱的半高全宽基本在 5 nm 以下 (表 2), 表明该荧光粉发射的红光是高亮度的. 由于  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  的跃迁强度远远大于  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J \neq 2$ ) 的跃迁强度, 因而使得样品  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  具有很高的色纯度.

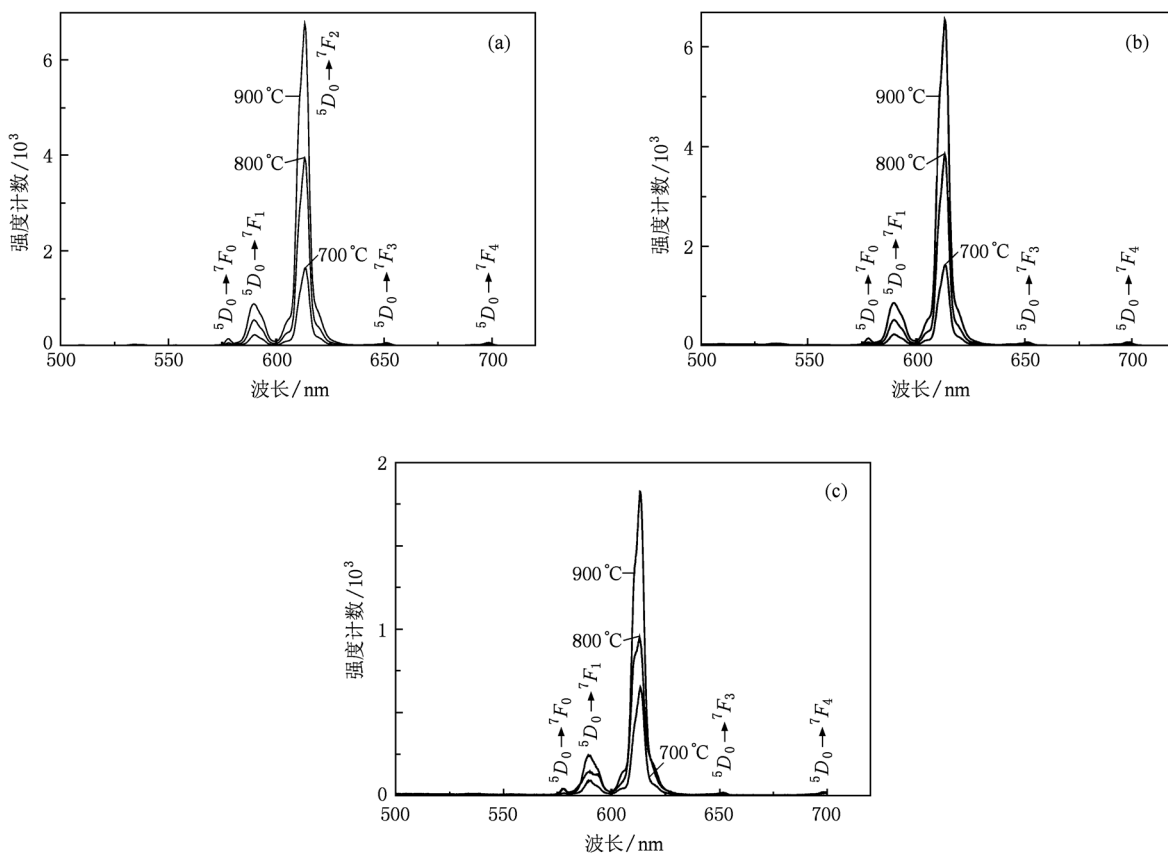


图 5 在  $\lambda_{\text{ex}} = 395, 465, 362$  nm 光激发下不同煅烧温度的  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_{0.20}^{3+}$  样品的发射光谱 (a)  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  nm, (b)  $\lambda_{\text{ex}} = 465$  nm, (c)  $\lambda_{\text{ex}} = 362$  nm

表 2 煅烧温度为 700, 800, 900 °C 的  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_{0.20}^{3+}$  样品在不同波长的光激发下  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  发射谱的半高全宽 (单位为 nm)

$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	395	465	362
700 °C	4.92012	5.03700	4.97601
800 °C	4.83021	4.88446	4.8789
900 °C	4.74057	4.80373	4.76544

图 6 是  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的摩尔分数不同、煅烧温度为 900 °C 的样品在不同波长的光激发下  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  的发射光强度随掺杂摩尔分数的变化关系. 从图 6 可以看出,  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射强度随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的摩尔分数  $m$  的增加先逐渐增加, 当摩尔分数  $m = 0.20$  时, 发光强度达到最大值, 当  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的摩尔分数  $m$  继

续增加时,  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射强度反而减小, 发生了猝灭现象. 由此可见,  $\text{Eu}^{3+}$  的最佳掺杂摩尔分数  $m = 0.20$ .

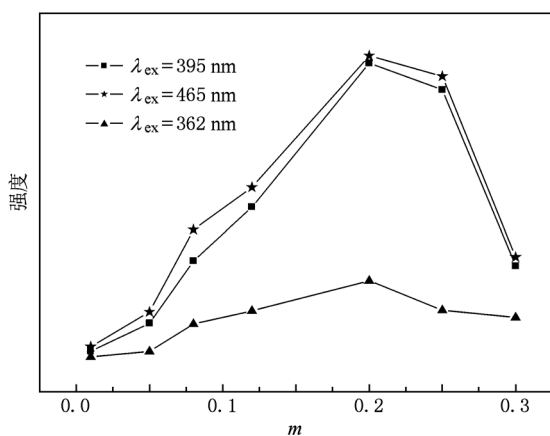


图6 浓度猝灭曲线

### 3.2.3. 色坐标

图7是  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_{0.20}^{3+}$  荧光粉在不同波长 ( $\lambda_{\text{ex}} = 362, 395, 465 \text{ nm}$ ) 的光激发下红光  $613 \text{ nm}$  的色坐标. 由图7可以看出, 当分别用波长为  $362, 395$  和  $465 \text{ nm}$  光激发时, 红光 ( $613 \text{ nm}$ ) 的色坐标分别为  $(0.6135, 0.2988)$ ,  $(0.6715, 0.3271)$  和  $(0.6706, 0.3268)$ . 在  $\lambda_{\text{ex}} = 362 \text{ nm}$  光激发下的色坐标与其他两个激发波长所获得的色坐标明显不同, 这是由于该波长的光激发下发射光谱中包含了较弱的钨酸根的发射所致. 商用荧光粉  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  的红光色坐标为  $(0.64, 0.34)$ . 显然, 本文制备的红光荧光粉, 在波长为  $395$  或  $465 \text{ nm}$  光激发下, 红光的显色指数要好于商用荧光粉  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  的红光显色指数. 从本文得到的激发光谱和发射光谱可以看出, 我们制备的红光钨酸盐荧光粉不仅适用于近紫外LED和蓝光LED的有效激发, 而且适用于补偿蓝

光LED搭配发射黄光的  $\text{YAG}:\text{Ce}$  黄光荧光粉来实现白光发射所缺少的红色成分. 因此, 对于白光LED, 此红光钨酸盐荧光粉具有潜在的应用价值.

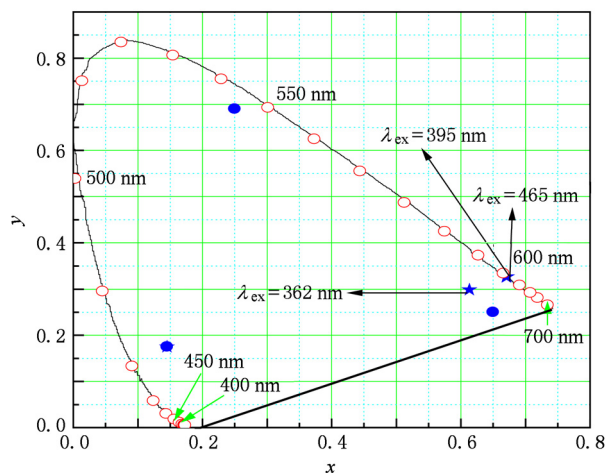


图7  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}_{0.20}^{3+}$  样品的色坐标  $(x, y)$

## 4. 结 论

通过化学共沉淀法合成了  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  钨酸盐红色荧光体, XRD表明此钨酸盐为体心四方结构. 通过场发射SEM显示粉体颗粒形态接近球状. 激发光谱研究表明, 可通过调节煅烧温度和掺杂稀土离子摩尔分数来调控基质与稀土离子对近紫外和蓝光的吸收强度. 样品可以被波长  $395, 465 \text{ nm}$  的光有效激发, 且所发射的红光具有高强度、高亮度和色度纯的特点, 其显色指数好于商用红色荧光粉  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  的显色指数. 当  $\text{Eu}^{3+}$  摩尔分数为  $0.20$ , 煅烧温度为  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 制备产物的发光强度达到最大. 本文制备的  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红光荧光体, 在白光LED方面具有很好的应用前景.

[1] Reisfeld R, Zelner M, Patra A 2000 *J. Alloys Compd.* **300**—**301** 147  
 [2] Li J Q, Huang Z L 2008 *J. Wuhan Inst. Techn.* **30** 76 (in Chinese) [李剑秋、黄志良 2008 武汉工程大学学报 **30** 76]  
 [3] Fang Z L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 295 (in Chinese) [方志烈 2003 物理学报 **52** 295]  
 [4] Wang Z J, Li P L, Wang Y, Yang Z P, Guo Q L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1257 (in Chinese) [王志军、李盼来、王颖、杨志平、郭庆林 2009 物理学报 **58** 1257]

[5] Neeraj S, Kijima N, Cheetham A K 2004 *Chem. Phys. Lett.* **387** 2  
 [6] Wang Z J, Li P L, Yang Z P, Guo Q L, Li X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017801  
 [7] Wang Z J, Yang Z P, Guo Q L, Li P L, Fu G S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2068  
 [8] Li C W, Zhu Y X, Shen G D, Zhang Y H, Qi Y, Gao W, Jiang W J, Zhou D S 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097305  
 [9] Md M H, Hong I L, Dong K K 2009 *J. Alloys Compd.* **481** 792

- [10] Tang H X, Lü S C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 643 (in Chinese)  
[唐红霞、吕树臣 2011 物理学报 **60** 643]
- [11] Wei X D, Cai L Y, Lu F C, Chen X L, Chen X Y, Liu Q L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3555
- [12] Zhang Y, Holzwarth N A W, Williams R T 1998 *Phys. Rev. B* **57** 12738
- [13] Lou X M, Chen D H 2008 *Mater. Lett.* **62** 1681
- [14] Wang Z L, Liang H B, Zhou L Y, Wu H, Gong M L, Su Q 2005 *Chem. Phys. Lett.* **412** 313
- [15] Hu Y S, Zhuang W D, Ye H Q 2005 *J. Alloys Compd.* **390** 226
- [16] Lei F, Yan B 2008 *J. Sol. State Chem.* **181** 2845
- [17] Su Y G, Li L P, Li G S 2008 *Chem. Mater.* **20** 6060
- [18] Zhou Y H, Lü S C 2010 *Chin. J. Lumin.* **31** 378 (in Chinese)  
[周远航、吕树臣 2010 发光学报 **31** 378]

## Excitation spectrum intensity adjustment of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors for light-emitting diode \*

Ren Yan-Dong Lü Shu-Chen<sup>†</sup>

(College of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

(Received 19 October 2010; revised manuscript received 3 March 2011)

### Abstract

The  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors with different  $\text{Eu}^{3+}$  doping concentrations and different sintering temperatures are prepared by the co-precipitation method. The powders as-prepared exhibit sharply red characteristic emissions of  $\text{Eu}^{3+}$  ions at room temperature. The near-ultraviolet and blue light absorption intensities are controlled by adjusting sintering temperature and doping concentration and so the red emission intensities under the 395 or 465 nm excitation can be adjusted. Our results show that the  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors can be effectively excited by the ultraviolet light, the near-ultraviolet (395 nm) light and 465 nm blue light. Therefore the  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors may have a potential application to white light-emitting diodes.

**Keywords:** rare earth dopant,  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , photoluminescence, white light-emitting diode

**PACS:** 78.55. Hx, 85.60. Jb

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (Grant No. A200812) and the Advanced Research Program for Science and Technology Development of Harbin Normal University, China (Grant No. 08XYG-02).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn