

Eu³⁺ 掺杂 CaWO₄ 红色荧光粉发光性质的 浓度依赖关系研究*

孟庆裕 张庆 李明 刘林峰 曲秀荣 万维龙 孙江亭[†]

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 半导体纳米复合材料省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150025)

(2012 年 1 月 16 日收到; 2012 年 2 月 28 日收到修改稿)

采用共沉淀法制备了不同 Eu³⁺ 掺杂浓度的 CaWO₄ 荧光粉材料. 通过 X 射线衍射和场发射扫描电镜技术对样品的结构和形貌进行了表征. 测量了各样品的激发光谱、发射光谱和荧光衰减曲线, 计算了各样品的部分 Judd-Oflet (J-O) 参数和 ⁵D₀ (Eu³⁺) 能级量子效率, 以及荧光粉的色坐标, 讨论了样品电荷迁移带相对强度、J-O 参数、量子效率与掺杂浓度的依赖关系. 对 Eu³⁺ 掺杂的 CaWO₄ 发光材料的光致发光性质的研究表明, 在 CaWO₄:Eu³⁺ 中 ⁵D₀→⁷F₂ 跃迁的 616 nm 红色发光能被 394.5 nm 和 465 nm 的激发光有效激发, 具有近紫外 (或蓝光) 激发效率高和猝灭浓度大的优点, 有潜力成为高效的近紫外 (或蓝光) 激发白光发光二极管用红色荧光粉材料.

关键词: 浓度依赖, 红色荧光粉, Eu³⁺, 钨酸盐

PACS: 78.20.-e, 78.55.-m

1 引言

稀土离子掺杂发光材料被广泛应用于固态激光器、光纤放大器、显示器、照明设备、生物传感器等领域, 因此受到研究者的关注^[1-4]. 在所有的稀土离子中, Eu³⁺ 由于其独特的 4f⁶ 壳层结构, 可以被紫外光或阴极射线有效激发, 实现高色纯度的红光发射, 经常被用作红色发光材料的发光中心, Eu³⁺ 激活的 Y₂O₃ 和 YVO₄ 荧光粉已经得到了广泛的商业应用. 近年来, 由于 Eu³⁺ 激活的钨酸盐材料能够实现近紫外光 (或蓝光) 到红光的高效转化, 有可能成为新型的近紫外 (或蓝光) 激发的白光发光二极管 (LED) 用红色荧光粉, 因此成为新的研究热点^[5-9]. 大量研究表明, 传统制备钨酸盐的高温固相法存在合成温度高 (1100 °C—1200 °C 烧结数小时)、能耗大、荧光粉颗粒形貌差、粒度分布不均匀等问题; 而溶胶凝胶 (pechini) 和水热合成等软化学方法也有工艺复杂、产率低、制备周期长 (有时需要数天时间) 等缺点. 所以, 寻找更加经

济简便的钨酸盐材料的合成方法是非常重要的.

基于以上原因, 在本工作中我们采用共沉淀法制备了不同 Eu³⁺ 掺杂浓度的 CaWO₄ 荧光粉材料. 通过对样品的进行 X-射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 分析, 获得了样品的结构和形貌信息. 测量了各样品的激发光谱、发射光谱和荧光衰减曲线, 计算了各样品的部分 Judd-Oflet (J-O) 参数和 Eu³⁺⁵D₀ 能级量子效率, 并绘制了 Eu³⁺ 发光的浓度猝灭曲线, 对 Eu³⁺ 掺杂的 CaWO₄ 荧光粉的光致发光性质进行了比较详细的研究.

2 实验

共沉淀法具有操作简单、经济, 沉淀产物粒度分布范围小、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^[10-13]. 在本工作中, 我们通过大量实验总结出了用共沉淀法制备 Eu³⁺ 掺杂的 CaWO₄ 荧光

* 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (批准号: 12511139) 资助的课题.

[†] E-mail: qingyumeng@yahoo.com.cn

材料的反应条件. 具体方法是把事先制备好的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_3$ 按所需比例 ($[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Eu}^{3+}]$ 总物质量为 0.005 mol) 放入 40 mL 去离子水中, 用浓硝酸调整溶液 pH 值为 2 , 配制成混合溶液. 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 10 . 把混合溶液缓慢滴入 Na_2WO_4 溶液中, 同时进行搅拌, 此时有白色沉淀物生成. 混合溶液全部滴入后, 将此白色悬浊液继续搅拌 1 h , 使反应进行完全; 然后把白色沉淀物用去离子水洗涤数遍后从水中离心分离, 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 2 h 即可获得钨酸钙样品. 利用以上方法, 我们制备了不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 CaWO_4 样品, Eu^{3+} 浓度为摩尔浓度, 分别从 1% — 50% (浓度值 = $\frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{Eu}^{3+}] + [\text{Ca}^{2+}]} \times 100\%$).

实验用化学试剂均为分析纯. 各样品的 XRD 由日本 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪测得, $\text{Cu } K\alpha_1$ 射线 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 为 X 射线源, 扫描范围 $2\theta = 15^\circ$ — 60° , 以国际标准硅为内标. SEM 照片由日本 HITACHI S-4800 场发射扫描电镜 (FE-SEM) 拍摄. 发射光谱和激发光谱由英国 EDINBURGH-LFS920 荧光光谱仪测得, 激发光源为 450 W 氙灯. 荧光衰减曲线的测量中, 样品发射光用法国 ANDOR-SR750 三光栅单色仪分光, 用美国 STANFORD-SR430 光子计数定标平均器进行信号处理, 激发光源为英国 Quantel Brilliant B YAG 脉冲激光器的三倍频输出, 波长 355 nm .

3 结果与讨论

3.1 样品结构和形貌表征

图 1 为不同 Eu^{3+} 掺杂浓度 CaWO_4 荧光粉 XRD 图样. 从图 1 可以看出, 我们制备的 CaWO_4 样品晶格为体心四方, 是标准的白钨矿结构, 与 77-2233 号 JCPDS 卡片衍射图样一致. CaWO_4 样品的 XRD 谱中没有观察到杂质衍射峰, 这说明制备的样品是纯相的. 从图 1 中还可以看出, 在这个样品中, 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的提高, 样品 XRD 谱的衍射峰强度有所降低, 即使在高掺杂浓度时 (40%) 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 CaWO_4 材料具有较大的激活离

子溶解度. SEM 观测结果表明, 不同掺杂浓度样品的形貌和粒径尺寸相似. 图 2 为 Eu^{3+} 掺杂浓度 25% 的 CaWO_4 荧光粉体的扫描电镜照片. 从图中可以看出, 粉体颗粒呈球形, 粒度分布比较均匀, 粒径在 $4 \mu\text{m}$ 左右.

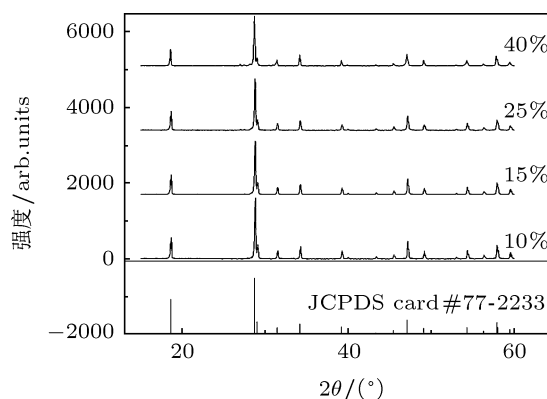


图 1 不同 Eu^{3+} 掺杂浓度 CaWO_4 样品 XRD 谱

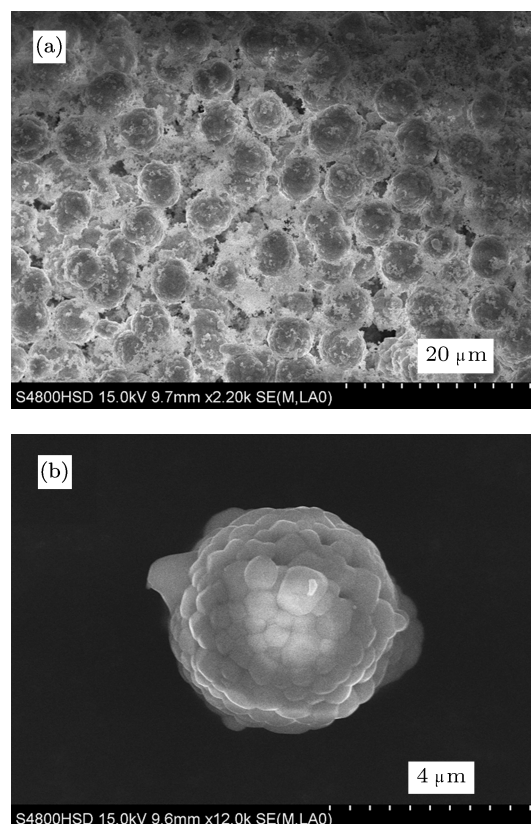


图 2 Eu^{3+} 掺杂浓度 25% 的 CaWO_4 样品 SEM 照片 (a) 大视野总体形貌; (b) 单分散的球形颗粒

3.2 样品光致发光性质

图 3 为 Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 样品的发射光谱. 其中图 3(a) 为在 394.5 nm (对应 $\text{Eu}^{3+} {}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 的

跃迁吸收) 激发下不同 Eu^{3+} 掺杂浓度样品的发射光谱, 扫描范围 500—750 nm. 图 3(a) 中的插图是 394.5 nm 激发下 CaWO_4 样品中 $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$ 跃迁的红色发光的浓度猝灭曲线, 从中可以看出, 不同 Eu^{3+} 掺杂浓度样品发射光谱的谱线形状变化不大, 发光强度随着 Eu^{3+} 浓度的增加而逐渐增加, 掺杂浓度 25% 时达到最大值, 此后继续增加 Eu^{3+} 的浓度, 发光强度基本保持不变. 以往的研究表明, 在钨、钼酸盐体系中可实现较高浓度的 Eu^{3+} 掺杂, Eu^{3+} 发光的浓度猝灭现象不明显, 即使在纯的 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 中仍能观察到较强的发光^[14-16], 我们所观察到的现象也支持了以往的研究报道. 图 3(b) 为 Eu^{3+} 掺杂浓度 25% 时, 激发波长分别为 250, 394.5 和 465 nm 的样品激发谱. 从图 3(b) 可以看出, 发射主峰都位于 616 nm 处, 对应 Eu^{3+} 的 $\ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$ 跃迁; 还能明显观察到 580—601 nm 的 $\ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_1$, 640—660 nm 的 $\ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_3$ 和 685—712 nm 的 $\ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_4$ 发射峰; 580 nm 处的 $\ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_0$ 发射峰很弱; 在不同波长的激发下发射谱的峰位没有变化, 谱线形状基本相同.

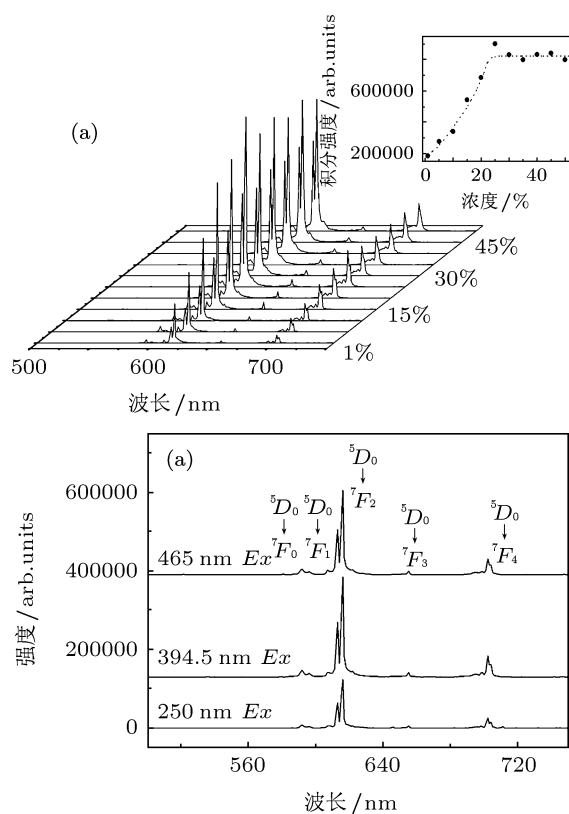


图 3 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 样品的发射光谱 (a) 394.5 nm 激发下不同浓度样品的发射谱, 插入图为 $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$ 跃迁发射的浓度猝灭曲线; (b) Eu^{3+} 浓度为 25% 的样品不同波长激发下的发射谱

图 4 为 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 样品的激发谱, 监测波长为 $\lambda_{em} = 616 \text{ nm}$ ($\ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$). 其中图 4(a) 为 Eu^{3+} 掺杂浓度为 25% 时样品的激发光谱. 从图 4(a) 中可以看到, 激发光谱是由 220 nm 到 300 nm 的宽带和 350 nm 到 550 nm 之间窄带构成. 宽带部分为 O-Eu 和 O-W 的电荷迁移带叠加而成, 利用两个高斯函数的线形组合对电荷迁移带进行拟合, 拟合结果与实验曲线符合得很好, 样品的两个高斯函数的中心位置分别在 240 和 260 nm, 分别对应 O-Eu 和 O-W 的电荷迁移带. 激发谱中 350—550 nm 范围内的线状激发峰来自 Eu^{3+} 的 4f-4f 跃迁吸收, 从左到右依次为 $\ ^7F_0 \rightarrow \ ^5D_4$, $\ ^7F_0 \rightarrow \ ^5L_7$, $\ ^7F_0 \rightarrow \ ^5L_6$, $\ ^7F_0 \rightarrow \ ^5D_3$, $\ ^7F_0 \rightarrow \ ^5D_2$ 和 $\ ^7F_0 \rightarrow \ ^5D_1$. 从图 4(a) 可以看出, 较强的 4f-4f 激发峰位于 394.5 nm ($\ ^7F_0 \rightarrow \ ^5L_6$) 和 465 nm ($\ ^7F_0 \rightarrow \ ^5D_2$). 图 4(b) 为不同 Eu^{3+} 掺杂浓度样品按电荷迁移带强度归一后的激发光谱. 从图 4(b) 中可以看到, 随着 Eu^{3+} 浓度的增加, O-Eu 和 O-W 电荷迁移带相对强度的比值也随之增加, O-Eu 和 O-W 电荷迁移带的积分强度之比分别为 0.257 (10%), 0.371 (15%), 0.649 (25%), 0.701 (40%). 这可能是由

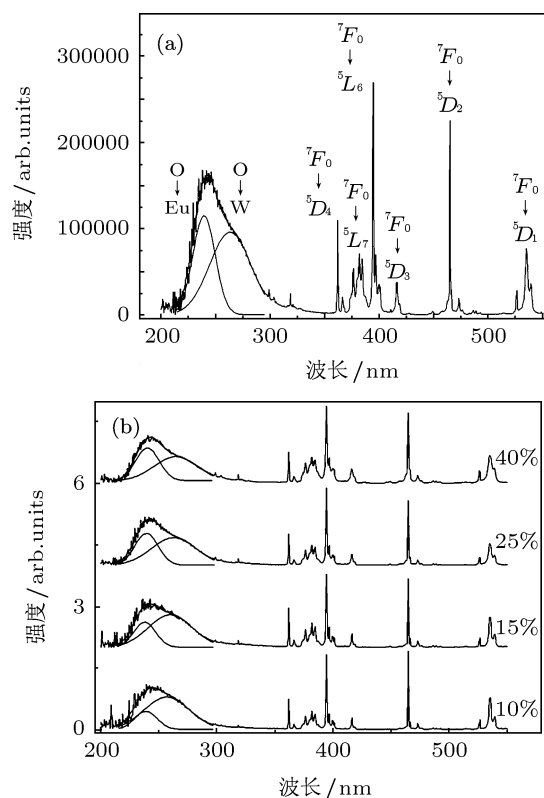


图 4 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 样品的激发光谱, 监测 $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$ 跃迁 616 nm 发光 (a) Eu^{3+} 掺杂浓度为 25% 时样品的激发光谱; (b) 不同 Eu^{3+} 掺杂浓度样品的激发光谱

于样品基质中 O—W 键的数量受发光中心 (Eu³⁺) 的浓度影响很小, 当发光中心的浓度升高时, 平均每个 Eu³⁺ 获得来自 O-W 电荷迁移态能量的几率随之减少; 而对每个 Eu³⁺ 而言, 被激发的电子由 O-Eu 电荷迁移态弛豫到 ⁵D₀ (Eu³⁺) 组态的几率是不随掺杂浓度的变化而改变的, 所以与 O-W 电荷迁移带的相对强度相比激发谱中 O-Eu 电荷迁移带会随着 Eu³⁺ 浓度的增加而增强.

对样品发射光谱和激发光谱的比较分析说明, CaWO₄: Eu 中 ⁵D₀→⁷F₂ 跃迁的红色发光可通过采用 394.5 和 465 nm 激发而获得, 这使它在近紫外 (或蓝光) 激发白光 LED 用红色荧光粉材料方面具有很大的应用潜力.

3.3 跃迁强度参数 Ω_λ 和 Eu³⁺ ⁵D₀ 能级量子效率的计算

为了研究不同 Eu³⁺ 掺杂浓度对材料发光性质的影响, 我们利用不同掺杂浓度样品的发射光谱和荧光寿命, 通过 J-O 理论 [17,18] 计算了 Eu³⁺ 的光学跃迁强度参数和量子效率.

在 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 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 的微弱发射是来自于 ⁵D₀→⁷F₂ 的“J” 状态混杂 [19,20]. 表 1 中给出了 CaWO₄ 中 Eu³⁺ ⁵D₀→⁷F_J (J = 0—4) 跃迁发光对应的平均能量 (cm⁻¹).

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

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

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, 对于 CaWO₄ 基质 n = 1.92; 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, 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⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₁ 跃迁, 通过文献 [21] 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, 本节公式中各参数均采用高斯单位制.

表 1 CaWO₄ 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
CaWO ₄ : Eu	17241	16891	16233	15267	14245

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

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

其中 e 为电子的电量, k_J 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 2.

把表 1, 2 中的数值代入 (2) 式, 得到

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

所以电偶极与磁偶极跃迁速率之比可以写为

$$\frac{A_J}{A_{\text{md}}} = \frac{e^2 k_J^3}{S_{\text{md}} k_{\text{md}}^3} \frac{(n^2+2)^2}{9n^2} \times \Omega_J \langle \Psi J || U^\lambda || \Psi' J' \rangle^2. \quad (4)$$

表 2 Eu³⁺ 离子 ⁵D₀→⁷F_J (J = 2, 4, 6) 的约化矩阵元的平方

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

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 Eu³⁺ 掺

杂材料的发射光谱就可以根据 (4) 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:

$$\frac{1}{\tau} = A_R + A_N, \quad (5)$$

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 $\sum_{J=0,1,2,3,4} A_J$ (5D_0 能级的红外区发

射很弱, 这里可以忽略不计), 把 A_{md} (即 A_1) 带入 (4) 式即可求出 A_J 和 $\sum_{J=0,1,2,3,4} A_J$. 而 Eu^{3+}

的 5D_0 能级量子效率 $\eta = \frac{A_R}{A_R + A_N}$, 所以 η 可以表示为

$$\eta = \tau \sum_{J=0,1,2,3,4} A_J. \quad (6)$$

我们测量了 355 nm 脉冲激光激发下 Eu^{3+} 掺杂的 CaWO_4 样品 5D_0 能级的荧光衰减曲线, 并用 e 指数衰减拟合出 τ 值. 把 τ 的值代入 (6) 式

中便可求出 η . 表 3 列出了不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 CaWO_4 样品的 Ω_2 , Ω_4 , τ 和 η 的值. 对 Ω_2 , Ω_4 随浓度的变化趋势进行线性拟合, 拟合结果如图 5 所示.

从图 5 中可以看出, 对于 CaWO_4 基质, 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, 样品的 Ω_2 值增加. 这可能是因为, CaWO_4 为体心四方结构, 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, CaWO_4 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, 导致 Ω_2 增大; 另外, 结晶度的降低将提高发光中心所处基质环境的共价性, 也会使 Ω_2 的值有所增大. Ω_2 增大的同时, 样品 Ω_4 的值则在 4.7 附近振动. 由于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁的发光强度比 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的弱得多, 因此计算 Ω_4 时的误差要比计算 Ω_2 时大, Ω_4 数值的振动主要源于计算时产生的误差, 所以我们认为 Ω_4 的值基本不随 Eu^{3+} 浓度的变化而改变. 这说明 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁对发光中心所处环境的敏感程度远低于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 这一著名的超敏感跃迁.

表 3 不同掺杂浓度 CaWO_4 粉体材料的部分 J-O 参数、荧光寿命及量子效率

浓度/%	$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	A_R/s^{-1}	$A_N + A_R/\text{s}^{-1}$	τ/ms	$\eta/\%$
1	10.422	4.793	1011.621	1492.359	0.670	67.787
5	10.598	4.714	1008.408	1543.091	0.648	65.350
10	10.704	4.916	1027.929	1638.270	0.610	62.745
15	10.609	4.646	998.098	1657.880	0.603	60.203
20	10.653	4.662	1006.682	1686.113	0.593	59.704
25	10.993	4.508	1022.784	1690.103	0.592	60.516
30	10.814	4.648	1005.319	1692.821	0.590	59.387
35	11.176	4.652	1031.500	1696.813	0.589	60.790
40	11.135	4.633	1037.936	1702.997	0.587	60.948
45	11.686	4.767	1077.562	1785.842	0.560	60.339
50	11.840	4.930	1091.134	1818.182	0.543	59.269

从表 3 中的数据还可以看出, 在掺杂浓度较低时, 样品的量子效率都随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加而降低, 当浓度超过 20% 以后, 量子效率基本保持在 60% 左右. 这是因为掺杂浓度较低时, Eu^{3+} 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; 当掺杂浓度较高时, Eu^{3+} 掺杂浓

度的增加使基质晶体结构被破坏的程度增大, 在无辐射弛豫速率提高的同时, 辐射跃迁速率也有明显的提高 (提高原因见上文中对 Ω_2 随 Eu^{3+} 浓度的提高而增大的讨论), 两者的同时增加导致高掺杂浓度样品的量子效率不再明显降低, 始终维持在 60% 左右.

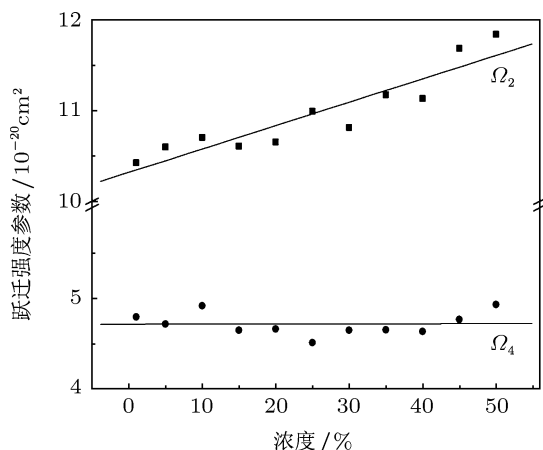


图 5 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 样品 J-O 结构参数 Ω_2, Ω_4 随 Eu^{3+} 掺杂浓度的变化趋势

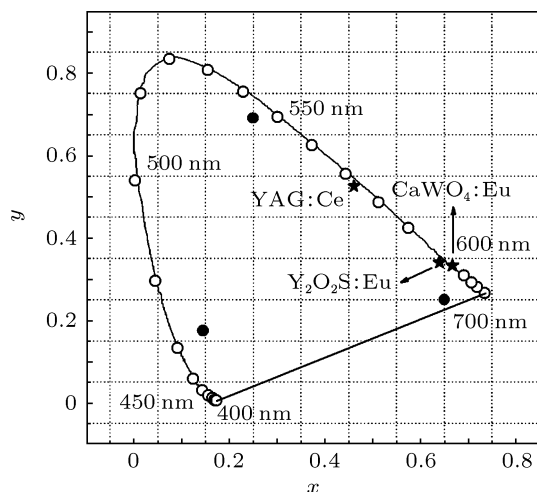


图 6 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 样品的 CIE 色坐标图像

3.4 CIE (Commission International del' Eclairage) 色坐标的计算

我们还计算了最佳 Eu^{3+} 掺杂浓度 (25%) 的 CaWO_4 发光材料的色坐标值, 将其标注在色坐标图中 (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. $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 的色坐标值为 (0.667, 0.332), 其发光色纯度优于 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 商品红粉 (色坐标值 (0.64, 0.34))^[22]. 另外图 6 中还标出了 YAG:Ce 黄色荧光粉的色坐标值 (0.461, 0.525). 通过色坐标值的比较可知, 我们制备的钨酸盐体系荧光粉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 + YAG: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

本工作中采用共沉淀法制备了不同掺杂浓度的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 荧光粉材料, 通过 XRD 和 SEM 对样品的结构和形貌进行了表征; 测量了样品的发射光谱和激发光谱, 并通过实验数据计算了部分样品的 J-O 参数和量子效率. 对实验结果的分析可以看出, 样品发光性质与掺杂浓度有较明显的依赖关系, 随着 Eu^{3+} 浓度的增加, 样品激发谱中 O-Eu 和 O-W 电荷迁移带相对强度的比值也随之增加, 样品的跃迁强度参数 Ω_2 随着掺杂浓度的增加而增大, 量子效率则先降低后持平 (与发光强度的变化趋势相似). 对样品光致发光性质的研究表明, 我们制备的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 荧光粉被 394.5 和 465 nm 激发可实现有效的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的红色发光, 具有发光色纯度高、烧结时间短、温度低、制备工艺简单、耗时少 (全部过程用时 10 h 左右) 等优点, 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.

- [1] Gilliland G D, Powell R C, Esterowitz L 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9958
- [2] Wang X Y, Lin H, Yang D L, Lin L, Pun E Y B 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 113535
- [3] Tanabe S, Hayashi H, Hanada T, Onodera N 2002 *Opt. Mater.* **19** 343
- [4] Chen B, Jang K, Lee H, Jayasimhadri M, Cho E, Yi S, Jeong J

2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 105401

- [5] 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
- [6] Jia P Y, Liu S M, Yu M, Luo Y, Fang J, Lin J 2006 *Chem. Phys. Lett.* **424** 358
- [7] Feng X H, Meng Q Y, Chen B J, Lü S C, Sun J T, Ding H Y 2011 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11** 9780

- [8] Tang H X, Lü S C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037805 (in Chinese)
[唐红霞, 吕树臣 2011 物理学报 **60** 037805]
- [9] Ren Y D, Lü S C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087804 (in Chinese)
[任艳东, 吕树臣 2011 物理学报 **60** 087804]
- [10] Di W H, Wang X J, Chen B J, Lu S Z, Zhao X X 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 13154
- [11] He C, Guan Y F, Yao L Z, Cai W L, Li X G, Yao Z 2003 *Mater. Res. Bull.* **38** 973
- [12] 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]
- [13] 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
- [14] Kodaira C A, Brito H F, Malta O L, Serra O A 2003 *J. Lumin.* **101** 11
- [15] Zhao X X, Wang X J, Chen B J, Meng Q Y, Di W H, Ren G Z, Yang Y M 2007 *Journal of Alloys and Compounds* **433** 352
- [16] Zhao X X, Wang X J, Chen B J, Meng Q Y, Yan B, Di W H 2007 *Opt. Mater.* **29** 1680
- [17] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [18] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [19] Ray S, Pramanik P, Singha A, Roy A 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 094312
- [20] Nishimura G, Kushida T 1988 *Phys. Rev. B* **37** 9075
- [21] Reisfeld R, Greenberg E, Brown R N, Drexhage M G, Jørgensen C K 1983 *Chem. Phys. Lett.* **95** 91
- [22] Tian Y, Qi X H, Wu X W, Hua R N, Chen B J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 10767

Study of concentration dependence of luminescent properties for Eu^{3+} doped CaWO_4 red phosphors*

Meng Qing-Yu Zhang Qing Li Ming Liu Lin-Feng Qu Xiu-Rong
Wan Wei-Long Sun Jiang-Ting[†]

(Key Laboratory of Semiconductor Nanocomposite Materials, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering,
Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

(Received 16 January 2012; revised manuscript received 28 February 2012)

Abstract

Eu^{3+} doped CaWO_4 phosphors of different concentrations are prepared by a co-precipitation method. The X-ray diffraction patterns and field emission scanning electron microscopy images are investigated. The excitation spectra, emission spectra and the curves of fluorescence decays of the samples are measured. The Judd-Ofelt (J-O) parameters, quantum efficiencies of the 5D_0 level of Eu^{3+} and color coordinates are calculated. The dependences of relative intensity of charge transfer band, J-O parameter and quantum efficiency on doping concentration are discussed. The photoluminescence properties of Eu^{3+} doped CaWO_4 luminescent material are studied. The results indicate that the 616 nm red emission of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition can be effectively excited by 394.5 nm and 465 nm with high excitation efficiency and the concentration quenching is high. So the CaWO_4 : Eu red phosphor may have a potential application for white light emitting diode.

Keywords: concentration dependence, red phosphors, Eu^{3+} , tungstate

PACS: 78.20.-e, 78.55.-m

* Project supported by the Science and Technology Research Project of Education Bureau of Heilongjiang Province, China (Grant No. 12511139).

[†] E-mail: qingyumeng@yahoo.com.cn