

掺杂浓度和烧结温度对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发光性能的影响*

高杨¹⁾²⁾ 吕强^{1)3)†} 汪洋²⁾ 刘占波¹⁾²⁾

1) (牡丹江师范学院物理与电子工程学院, 牡丹江 157012)

2) (牡丹江医学院, 牡丹江 157011)

3) (黑龙江省肿瘤疾病防治重点实验室, 牡丹江医学院, 牡丹江 157011)

(2011年11月3日收到; 2011年11月25日收到修改稿)

采用微乳液法合成掺杂浓度不同和烧结温度不同的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 系列荧光体, 这些荧光体都具有 Eu^{3+} 离子的特征荧光发射。在不同温度烧结后, 高浓度掺杂的样品 (Eu^{3+} 掺杂 30 或 50 mol%) 可获得最大的发光强度, 低浓度掺杂的样品 (掺杂 0.5—2 mol%) 在 800 °C 烧结时也可获得优异的发光强度。实验结果表明, Eu^{3+} 离子高浓度掺杂的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在紫外光激发下可成为高效发光的荧光粉。

关键词: $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Judd-Ofelt 理论, 掺杂浓度, 光致发光

PACS: 78.55.-m, 33.50.Dq

1 引言

CaWO_4 具有白钨矿结构, 是一种可发出蓝色荧光的自激活荧光材料, 在掺入 Eu^{3+} 离子后, 它转变为可发出高纯度红光的发光材料或长余辉材料, 广泛应用于激光和医学设备等领域 [1—3]。对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 而言, 由于 Eu^{3+} 离子半径 (0.95 Å) 与 Ca^{2+} 离子半径 (0.99 Å) 非常接近, Eu^{3+} 离子较容易不等价取代 Ca^{2+} 离子而占据其格位, 而且 Eu^{3+} 离子的少量掺杂并不会改变 CaWO_4 的晶体结构 [4]。

众所周知, 稀土离子的掺杂浓度对材料的发光性能具有重要的影响。在发光材料中掺入高浓度的稀土离子, 由于掺杂离子之间的距离缩短, 光谱重叠增大, 这一方面使掺杂离子间易发生交叉弛豫, 另一方面也使激发在掺杂离子间迁移的速率加大, 容易到达猝灭中心, 结果会削弱材料的发光, 严重时甚至引起浓度猝灭 [5,6]。因此, 在发光材料中, 掺杂稀土离子 (作为激活剂或敏化剂) 的含量通常为百分之几摩尔浓度 [7]。例如, 孟建新小组在研究 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉时发现掺杂 1 mol% 的 Eu^{3+}

离子可获最强的光致发光 [8]。此外, 在其他的基质材料中也发现了类似的结果。Wang 等发现 Eu^{3+} 离子在 Ca_2SiO_4 , Sr_2SiO_4 和 Ba_2SiO_4 荧光粉中的最佳掺杂浓度均为 1 mol% [9]。朱达川等发现 Eu^{3+} 离子在 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 荧光粉中掺杂 3.5 mol% 时, 其发光强度达到最大值 [10]。

此外, 在发光材料中掺入高浓度 Eu^{3+} 离子时, 在其激发态寿命期间内, 激发能的传递速率要比辐射速率快 10^4 倍 [7]。而三价稀土离子的辐射速率又比较低 [7]。而高浓度掺杂的 Eu^{3+} 离子可以吸收足够的激发能而实现辐射跃迁。在 Eu^{3+} 离子高浓度掺杂方面, 一些小组也做了相关的工作。例如, 吕树臣小组研究发现 $\text{SrMO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 800 °C 煅烧下的最佳掺杂浓度为 15 mol% [11], $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的最佳掺杂浓度为 20 mol% [6]。孟庆裕等发现 Eu^{3+} 离子在 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米荧光粉中的最佳掺杂浓度为 20 mol% [12]。这些结果表明, Eu^{3+} 离子在发光材料中的掺杂浓度可以提高到 15—20 mol%, 未出现浓度猝灭, 而且可获最大的发光强度。然而, Eu^{3+} 离子在发光材料中掺杂浓度大于 20 mol% 的研究还未见报道。本文采用微

* 黑龙江省自然科学基金 (批准号: F200940) 和黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (批准号: 11551521) 资助的课题。

† E-mail: qianglu@yahoo.cn

乳液法合成 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 系列荧光粉, 利用 J-O 理论中的强度参数 Ω_2 研究掺杂浓度和烧结温度对发光强度的影响。实验结果表明, 30 或 50 mol% 掺杂的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在紫外光激发下可成为高效发光的荧光粉。

2 实验

2.1 样品合成

所用化学药品除 Eu_2O_3 (99.99%) 外其余均为分析纯。采用微乳液法制备 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光体, 其中 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度分别为 0.5, 1, 2, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 50 和 70 mol%。

具体实验过程如下: 将适量 Eu_2O_3 硝酸化, 用去离子水稀释成水溶液, 加入适量 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 经充分溶解后 ($\text{pH} = 8$) 再加入 OP 乳化剂 10 ml, 环己烷 20 ml, 聚乙二醇 0.5 g, 磁力搅拌 20 min, 制备成 A 液。另取一烧杯溶解适量 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 制成 B 液。将 B 液缓慢滴入 A 液中, 磁力搅拌 1 h 制得白色悬浊液 ($\text{pH} = 7$)。经离心、清洗和 100 °C 下干燥 24 h 后, 将部分样品在 600, 700, 800, 900 和 1000 °C 下分别煅烧 1 h, 制备成白色粉末。

2.2 样品的表征

采用日本理学 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构。采用日本电子 JEM-1010 型透射电镜观察样品的形貌。采用日立 F-2500 型荧光分光光度计 (Xe 灯为激发光源, 扫描波长范围: 220—750 nm, 入射和出射狭缝宽度均为 5 nm, 光电倍增管电压为 700 V, 扫描速度为 1500 nm/min) 检测样品的荧光光谱, 余辉光谱和余辉衰减曲线。余辉光谱和余辉衰减曲线的测量方法: 将样品在 272 nm 激发光源照射 5 min 后, 关闭输出光源闸门, 再进行光谱和衰减曲线的测量。

3 结果及讨论

3.1 粉体的结构分析

图 1 为 800 °C 烧结条件下不同掺杂浓度 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图谱。由图可见, 掺杂浓度为 1, 5 和 10 mol% 样品均是单相的, 其衍射峰与体心四方晶系 CaWO_4 的 JCPDS 卡片#41-1431 衍射谱符合, 标准卡的晶胞参数为 $a = b = 5.24 \text{ \AA}$,

$c = 11.37 \text{ \AA}$ 。粉体的平均晶粒尺寸可根据 Debye-Scherrer 方程计算

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

其中, D_{hkl} 表示沿 $[hkl]$ 方向的晶粒尺寸, $K = 0.9$, λ 是 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源的波长, β 是衍射角的半高宽。根据方程 (1) 和在 $2\theta = 28.728^\circ$ 处衍射角的半高宽, 掺杂 1, 5 和 10 mol% 样品的晶粒尺寸为 205 nm 左右。此外, 由图还可观察到三个掺杂样品的衍射角随掺杂浓度略有增大的现象。这是因为 Eu^{3+} 离子半径比 Ca^{2+} 的略小, 由公式 $\sin \theta = \lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}/2a$ 可知, 与标准卡相比, 样品的衍射角随掺杂浓度的增加而略有增大。

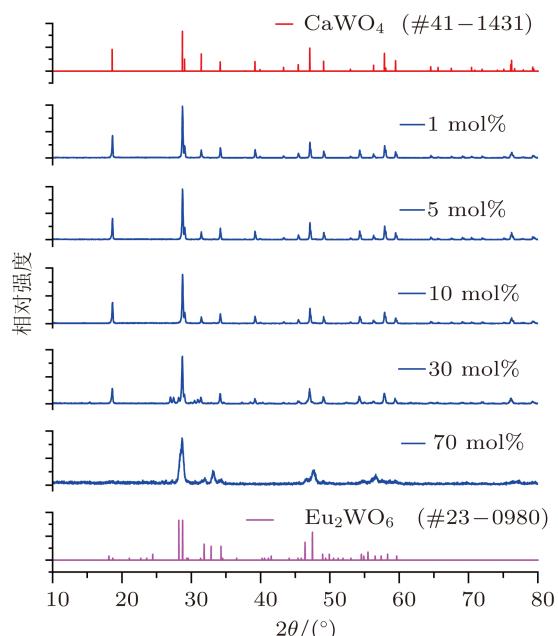


图 1 800 °C 烧结下不同掺杂浓度 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图谱

如图 1 所示, 当掺杂 30 mol% 时, 样品开始发生相变; 掺杂 70 mol% 时, 会产生明显的相变。相变后样品的 X 射线衍射谱与单斜晶系 Eu_2WO_6 的 JCPDS 卡片#23-0980 衍射谱符合, 标准卡的晶胞参数为 $a = 16.73 \text{ \AA}$, $b = 11.22 \text{ \AA}$, $c = 5.48 \text{ \AA}$, $\beta = 110.65^\circ$ 。与掺杂 1, 5 和 10 mol% 样品相比, 掺杂 70 mol% 样品的晶胞发生明显变化, 其原因可归于, Eu^{3+} 和 Ca^{2+} 离子相差一个电荷, 在高浓度掺杂时由于大量的电荷补偿作用会改变 CaWO_4 的晶格结构, 导致相变的发生。

图 2 为 1 mol% Eu^{3+} 掺杂的 CaWO_4 在 800 °C 烧结后的 TEM 照片 (a, b)。由照片可见, 粉体呈无规则形貌, 其粉体粒度在 1 至几微米。这与利用 Debye-Scherrer 方程计算的结果存在较大的差

异, 其原因是纳米级 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶粒经高温烧结后会发生团聚, 最终会形成微米级的粉体颗粒.

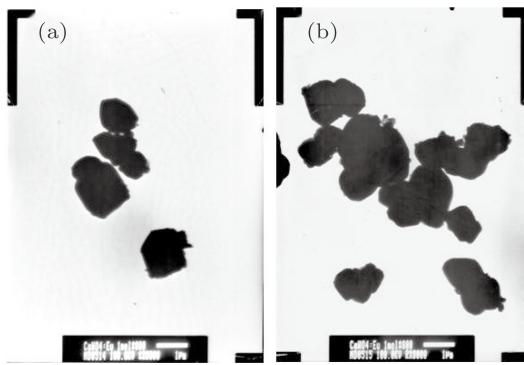


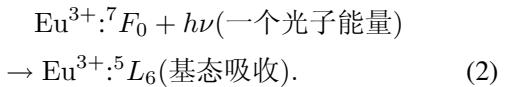
图 2 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1 mol%) 的 TEM 照片

3.2 粉体的发光性能

3.2.1 Eu^{3+} 直接激发

图 3 是不同浓度掺杂 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结) 在监测波长为 614 nm 时获得的激发谱(图 3(a))和在激发波长为 395 nm 时得到的发射谱(图 3(b)). 由图 3(a) 可见, 在 $220\text{--}350\text{ nm}$ 处所有样品均呈现一个较高的宽峰, 其最高峰位因掺杂浓度的差异而有所不同, 它们属于 CaWO_4 基质中 WO_4^{2-} 阴离子团内氧 2 p 电子进入钨 5 d 空轨道的电荷位移跃迁 (charge transfer transition)^[13]. 所有样品

在 $357\text{--}425\text{, }440\text{--}497$ 和 $520\text{--}550\text{ nm}$ 处分别展现强度不等的窄峰, 这些峰归属于 Eu^{3+} 的 $f\text{-}f$ 之间跃迁. 在图 3(b) 中, 选用 395 nm 作为激发波长, 通过对 CaWO_4 中掺杂 Eu^{3+} 离子的直接激发, 实现 Eu^{3+} 离子从基态 7F_0 到激发态 5L_6 的跃迁. 其跃迁过程如图 4 所示.



众所周知, 非辐射跃迁 (例如, 多声子弛豫) 依赖于基质材料中的最大声子能量. 根据能隙定理, 当 $p = \Delta E/\hbar\omega \leqslant 5$ 时, 多声子弛豫占主导地位, 其中 p 是多声子弛豫过程中所需要的声子数, ΔE 是相邻能级间的能隙, $\hbar\omega$ 为基质材料的最大声子能量^[14]. CaWO_4 最大声子能量为 915 cm^{-1} ^[15], 则在 CaWO_4 中 Eu^{3+} 离子相邻能级间的 p 值是可计算的, 其结果如图 4 所示. 由图中的 p 值可知, 电子主要通过无辐射的多声子弛豫从 Eu^{3+} 离子的激发态 5L_6 经 5D_3 , 5D_2 和 5D_1 到达激发态 5D_0 . 因 Eu^{3+} 激发态 5D_0 到下近邻基态 7F_6 间的 p 值为 13.5, 则在这两个能级间无法实现无辐射的多声子弛豫. 因此, 电子会从 5D_0 激发态经辐射跃迁到基态 7F_4 , 7F_3 , 7F_2 , 7F_1 和 7F_0 , 发出中心波长为 580 , 592 , 614 , 650 和 702 nm 的 Eu^{3+} 离子特征光谱. 在图 3(b) 中标示出相应的辐射跃迁过程.

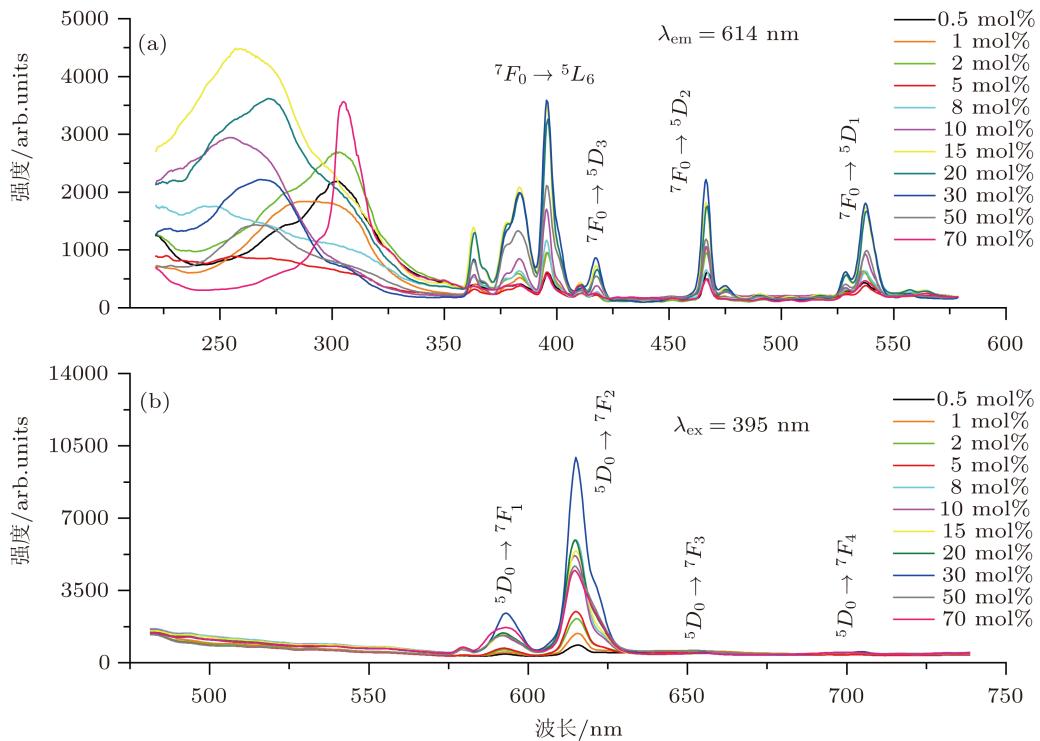
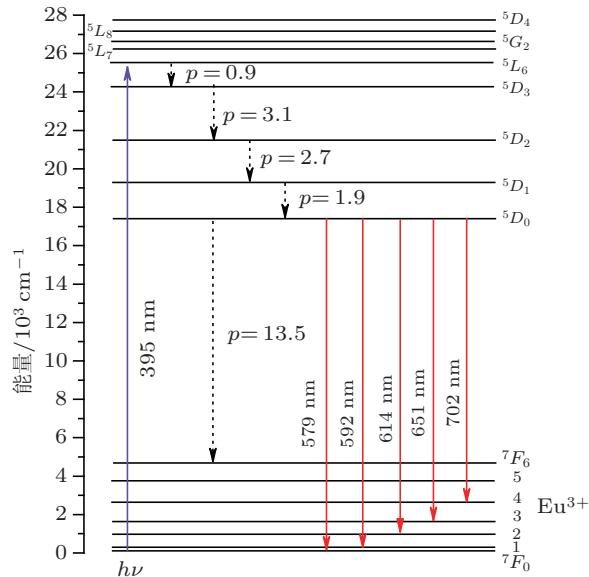


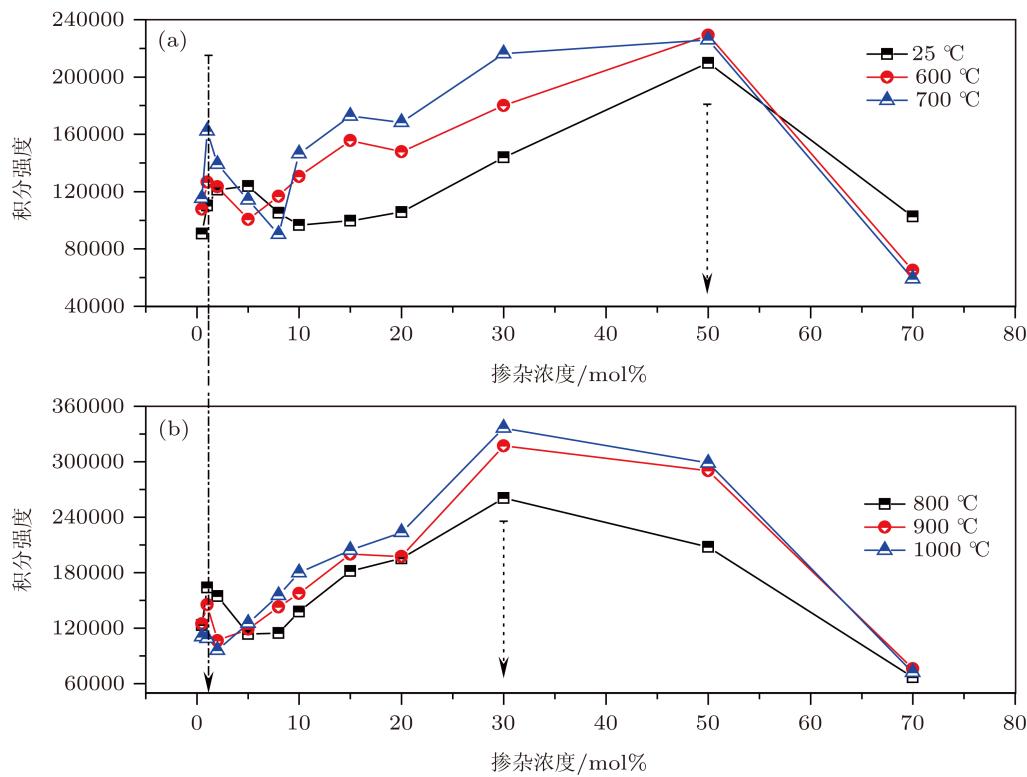
图 3 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结下不同浓度掺杂 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的激发谱(a)和发射谱(b)

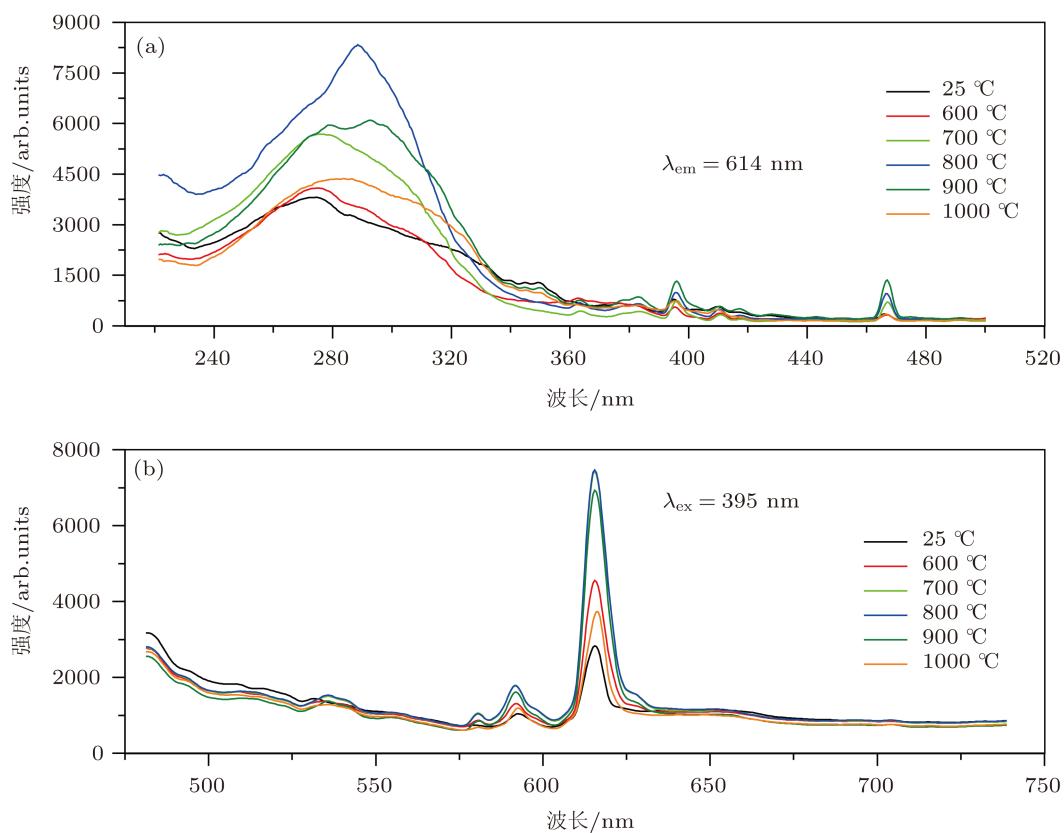
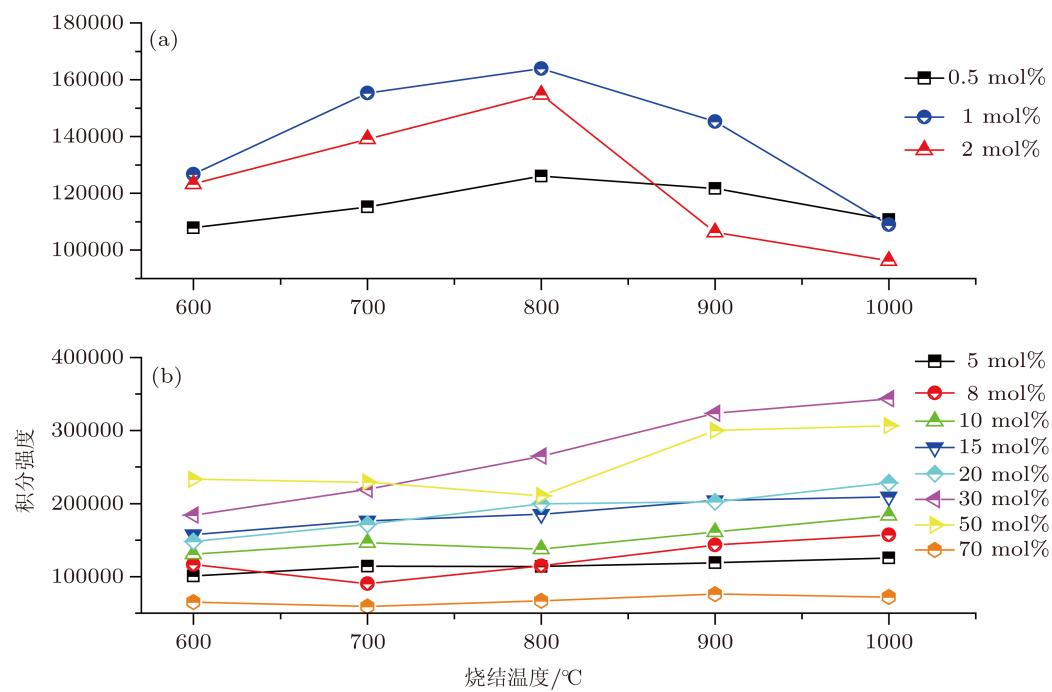
图 4 Eu^{3+} 离子的直接激发和辐射/非辐射跃迁示意图

特别值得注意的是,在 Eu^{3+} 离子的辐射跃迁中, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁 (592 nm) 是磁偶极跃迁, 其发光基本不受 Eu^{3+} 离子所处环境的影响, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{4,6}$ 跃迁是弱的电偶极跃迁, 而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁 (614 nm) 是超灵敏电偶极跃迁, 其发光强烈地受到 Eu^{3+} 离子周围局域环境的影响, 因此在固体材料中, Eu^{3+} 离子可作为荧光探针来探测固体材料中的局域结构信息^[7,16].

1) Eu^{3+} 高浓度掺杂对发光性能的影响. 为了研究 Eu^{3+} 离子的高浓度掺杂对发光性能的影响, 实验中以不同烧结温度下不同浓度掺杂的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 为研究对象, 采用对 Eu^{3+} 离子的直接激发来测量样品的发射谱. 测量结果表明, 当 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度增加时(例如图 3(b) 所示), 所有样品的发射峰位几乎未发生变化, 而发光强度随掺杂浓度却有较大改变. 这表明, 掺杂浓度的增加对发光强度具有一定的影响.

为了研究这一影响, 我们分别对样品的特征发光带进行积分, 获得积分强度与掺杂浓度之间的关系曲线. 由图 5 可知, 在 600—700 °C 和 800—1000 °C 烧结温度区间内, 积分强度随掺杂浓度存在两种不同的变化趋势. 在 600—700 °C 区间, 如图 5(a) 所示, 发光强度随 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的增加呈现以下特点: ① 掺杂量小于或大于 1 mol% 时, 发光强度均不同程度地减弱. 掺杂量为 1 mol% 时是个极值点, 这与孟建新小组的实验结果相符合^[8]. ② 掺杂量增加到 50 mol% 时, 发光强度达到最大值. ③ 继续增加掺杂量, 发光强度会迅速降低, 形成浓度猝灭. 与 600—700 °C 区间的实验结果相比, 如图 5(b) 所示, 除了 1 mol% 仍是个极值点外, 在 800—1000 °C 区间内样品的最大发光强度向低掺杂量方向移动, 即由 50 mol% 减小到 30 mol%.

图 5 不同温度烧结下 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发射谱积分强度与掺杂浓度的关系曲线

图 6 不同烧结温度下 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1 mol%) 的激发谱(a)和发射谱(b)图 7 不同烧结温度下 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1 mol%) 发射谱积分强度与烧结温度的关系

众所周知, 在稀土掺杂浓度较高的化合物中, 掺杂稀土离子间的距离会减小, 离子间的相互作用增强, 产生交叉弛豫, 导致化合物发光强度和发光效率的降低, 这就是浓度猝灭^[5,6]. 本实验中, 如图 5(a), (b) 所示, 在掺杂浓度高达 30 或 50 mol% 时并未产生浓度猝灭, 相反却观察到最强发光现象.

这里, 我们利用 Judd-Ofelt 理论中的辐射速率, 研究发光增强的原因. 辐射速率 A_R 定义为^[17]

$$A_R = A_{\text{md}} + \frac{64\pi^4\nu_J^3e^2}{3h} \times \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times \sum_{J=2,4,6} \Omega_J \langle {}^5D_0 || U^{(J)} || {}^7F_J \rangle^2, \quad (3)$$

其中, A_{md} 为磁偶极辐射跃迁速率, 与 Eu^{3+} 所处的基质无关, 是一常数; ν_J 是电偶极跃迁的平均频率; e 是电子电量; h 为 Plank 常数; ε_0 为介电常数; n 是基质的折射率 (CaWO_4 : $n = 1.9185$); Ω_J ($J = 2, 4$ 和 6) 是强度参数; $\langle {}^5D_0 || U^{(J)} || {}^7F_J \rangle^2$ 是相应跃迁分量的平方约化矩阵元. 因此, 由 (3) 式可知, 电偶极跃迁 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$) 的辐射速率 A_R 也只与强度参数 $\Omega_{2,4,6}$ 有关. 根据 Judd-Ofelt 理论, 强度参数 Ω_J ($J = 2, 4$ 和 6) 可通过 Eu^{3+} 离子的发射谱来计算获得. 一般认为, 超敏感强度参数 Ω_2 可反映掺杂 Eu^{3+} 离子周围晶场的局部环境, Ω_2 越大反映了材料共价性越强, 对称性越低; 反之, 离子性越强,

对称性越高^[18]. 电偶极跃迁与磁偶极跃迁的强度比可表示为^[17]

$$\frac{\int I_J(\nu) d\nu}{\int I_{\text{md}}(\nu) d\nu} = \frac{e^2}{S_{\text{md}}} \cdot \frac{\nu_J^3}{\nu_{\text{md}}^3} \cdot \frac{(n^2+1)}{9n^2} \times \Omega_J \cdot \langle {}^5D_0 || U^{(J)} || {}^7F_J \rangle^2, \quad (4)$$

其中, $\int I_J(\nu) d\nu$ 和 $\int I_{\text{md}}(\nu) d\nu$ 分别是 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁的光谱面积; S_{md} 是磁偶极跃迁谱线强度; ν_{md} 是磁偶极跃迁的平均频率. 我们实验中发现, 与 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁相比, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{4,6}$ 跃迁是弱的电偶极跃迁, 强度参数 $\Omega_{4,6}$ 可忽略. 因此, 根据 (4) 式可计算不同浓度掺杂样品的强度参数 Ω_2 . 表 1 显示 800 °C 烧结下不同掺杂浓度 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的光谱强度参数 Ω_2 . 由表可见, 参数 Ω_2 在 30 mol% 掺杂时显现最大值, 表明 Eu^{3+} 离子处于非对称晶场中, 与周围的其他离子之间存在极强的共价键, 这对 Eu^{3+} 离子的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 超敏感跃迁是非常有利的. 根据表 1 和 (3) 式可知, 在 800 °C 烧结下, 当 Eu^{3+} 离子掺杂 30 mol% 时样品会呈现最大的辐射速率. 此外, 在 Eu^{3+} 离子激发态寿命期间内, 高浓度掺杂 Eu^{3+} 离子之间激发能的传递速率要比其辐射速率快约 10⁴ 倍^[7], 这又确保每个 Eu^{3+} 离子都能够获得足够的激发能而实现辐射跃迁. 因此, 在 CaWO_4 基质中, 高浓度掺杂样品仍可获得最佳的发光, 而不发生浓度猝灭现象.

表 1 800 °C 烧结下不同掺杂浓度 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的光谱强度参数 Ω_2

掺杂浓度 /mol%	0.5	1	2	5	8	10	15	20	30	50	70
$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	1.381	1.596	1.893	1.888	2.035	1.9651	2.011	2.096	2.295	2.045	1.480

此外, 在 600—700 °C 和 800—1000 °C 两个烧结区间内, 最大发光强度所对应的掺杂浓度由 50 mol% 降低到 30 mol%, 其原因是掺杂浓度的高低改变样品的相变温度, 使样品在不同温度烧结时产生不同的相. 在不同的相中, 强度参数 Ω_2 会发生变化, 进而影响 Eu^{3+} 离子电偶极跃迁的辐射速率. 例如, 在 800 °C 烧结下, 掺杂 30 mol% 时样品开始由体心四方晶系的 CaWO_4 向单斜晶系的 Eu_2WO_6 转变, 如图 1 所示.

2) 烧结温度对发光强度的影响. 我们还研究了烧结温度对不同浓度掺杂样品发光性能的影响. 图 6 显示 Eu^{3+} 掺杂浓度为 1 mol% 时 CaWO_4 在不同温度烧结下的激发谱图 6(a) 和发射谱图 6(b). 实验中, 监测和激发波长如图所示. 从图 6(b) 可知, 烧结温度对发光强度有一定的影响. 经计算发现, Eu^{3+} 特征峰的积分强度与相应烧结温度在掺

杂 0.5—2 mol% 和 5—70 mol% 时分别呈现两种变化趋势, 如图 7(a), (b) 所示. 在掺杂 0.5—2 mol% 时, 样品的发光在烧结温度为 800 °C 时产生最大的强度; 5—70 mol% 时, 发光强度随烧结温度而逐渐增大.

这里, 我们以 1 mol% 掺杂 CaWO_4 为例测试了样品在不同温度烧结下的 XRD, 结果如图 8 所示. 与 CaWO_4 标准卡 PDF#41-1431 相比, 随着烧结温度的增加, CaWO_4 结晶化程度也逐渐增加, 这一方面有利于 Eu^{3+} 离子占据 CaWO_4 基质晶格中的 Ca^{2+} 格位而形成发光中心, 另一方面也有利于 Eu^{3+} 离子在 CaWO_4 晶体中的均匀分布.

此外, 根据 (4) 式计算了 1 mol% 掺杂 CaWO_4 在不同温度烧结下的强度参数 Ω_2 , 其结果显示在表 2 中. 由表可见, 随着烧结温度的增加, 参数 Ω_2 逐渐增大然后迅速减小, 烧结温度为 800 °C 时达到最大值. 因此, 由 (3) 式可知, 在 800 °C 烧结时,

1 mol%掺杂 CaWO₄ 会呈现最大的辐射速率.

表 2 不同烧结温度下 CaWO₄:Eu³⁺ (1 mol%) 的光谱强度参数 Ω_2

烧结温度 / °C	25	600	700	800	900	1000
$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	1.596	1.869	2.183	2.293	2.209	1.789

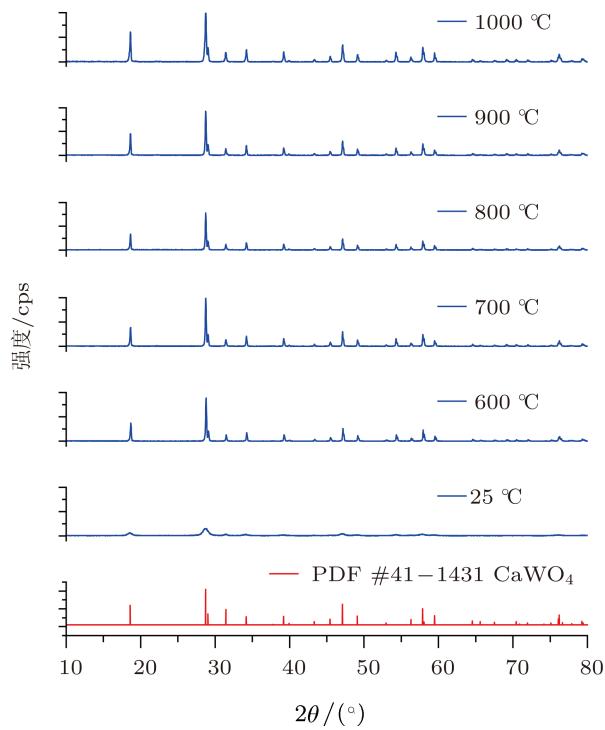


图 8 不同烧结温度下 CaWO₄:Eu³⁺ (1 mol%) 的 XRD 图谱

3.2.2 对基质的激发

对基质的激发有助于研究激发能在发光材

料中的传输. 鉴于 30 mol%掺杂 CaWO₄ 在 800—1000 °C 烧结区间内展现最佳的发光性能 (见图 5(b)), 因此选择在 800 °C 烧结的样品测试其对基质的激发.

图 9 显示 800 °C 烧结时 30 mol%掺杂 CaWO₄ 在 614 nm 监测下的激发谱图 9(a) 和在 272 nm 激发下的发射谱图 9(b). 与直接激发相比 (见图 3(a) 和图 9(a)), 掺杂 30 mol%时激发谱中宽峰的强度远小于掺杂 1 mol%时宽峰的强度. 此外, 发射谱中除了在 592 和 614 nm 处展现两个较强的窄峰外, 在 431 nm 处还出现了一个较弱的宽峰, 如图 9(b) 所示. 这个在 431 nm 处出现的宽峰应归于 CaWO₄ 基质中 WO₄²⁻ 阴离子团内的电荷位移跃迁 [13]. 从宽峰的强度较低而窄峰的强度相对较高可预测, 在 272 nm 紫外光的激发下 CaWO₄:Eu³⁺ (30 mol%) 中从 WO₄²⁻ 离子团到 Eu³⁺ 离子的能量输运效率是比较高的, 这可能是由于在高浓度 Eu³⁺ 掺杂下激发能的传递速率较高的缘故 [7].

由于发射谱中存在 WO₄²⁻ 离子团的电荷位移跃迁和 Eu³⁺ 离子的特征发光, 其复合发光可通过色度空间的 (x, y) 坐标来表示. 色度坐标 (x, y) 可表达为

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X + Y + Z}, \\ y &= \frac{Y}{X + Y + Z}, \\ z &= \frac{Z}{X + Y + Z}, \end{aligned} \quad (5)$$

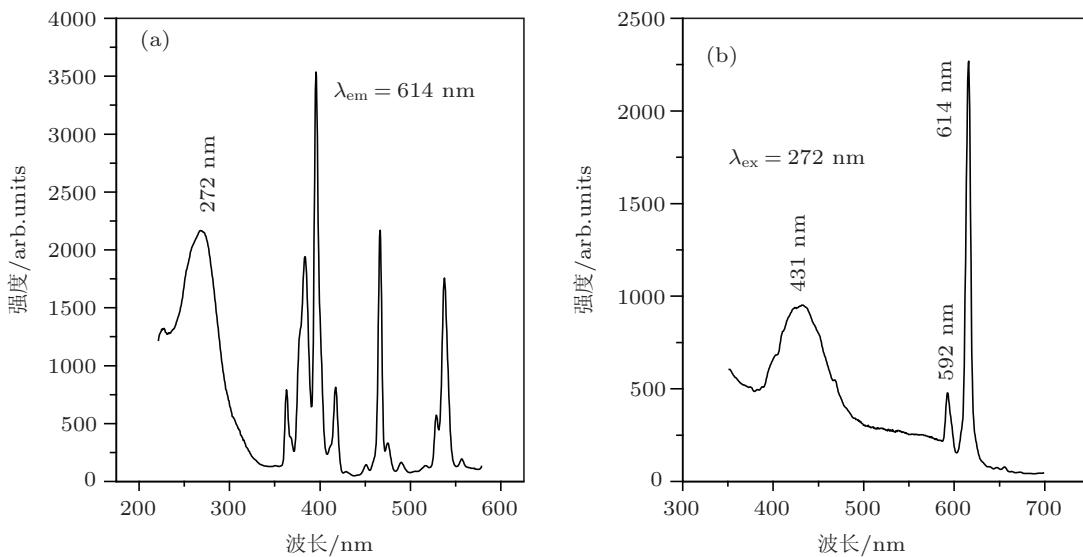


图 9 800 °C 烧结 CaWO₄:Eu³⁺ (30 mol%) 的激发谱 (a) 和发射谱 (b)

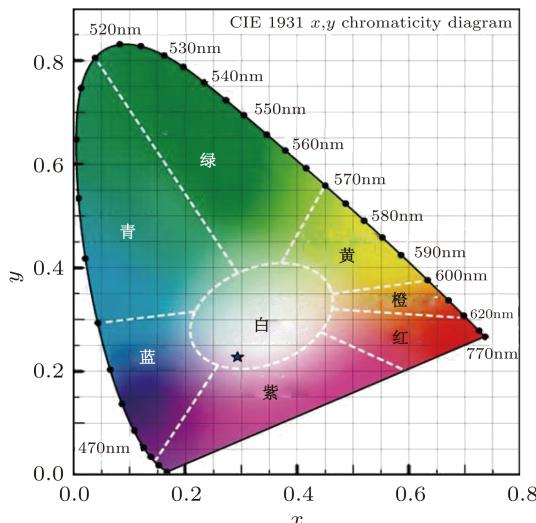


图 10 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (30 mol%) 基质和 Eu^{3+} 离子发光的 CIE 1931 颜色图 (见图中 ★ 标记)

其中, X , Y 和 Z 是三色激励值. 对具有光谱功率分布为 $I(\lambda)$ 的三色激励值可表示为

$$X = \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda,$$

$$Y = \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \\ Z = \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda, \quad (6)$$

其中, λ 是单色光的波长, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ 和 $\bar{z}(\lambda)$ 是三色匹配函数 [19]. 图 10 为 CaWO_4 基质和 Eu^{3+} 离子发光的色度坐标计算结果 ($x = 0.292$, $y = 0.219$), 用 ★ 号表示. 结果表明, 在 272 nm 激发下, 30 mol% 掺杂 CaWO_4 的复合发光呈现白色.

4 结 论

上述实验及讨论结果表明, 高浓度掺杂 $\text{CaWO}_4(\text{Eu}^{3+}$ 掺杂 30 mol% 或 50 mol%) 非但没有发生荧光的浓度猝灭现象, 相反却实现了最强的光致发光; 对低浓度掺杂 CaWO_4 (0.5—2 mol%), 在 800 °C 烧结时也可获优异的发光强度. 因此可以认为, 30 或 50 mol% 掺杂的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在紫外光激发下可成为高效发光的荧光粉.

- [1] Lis S, Elbanowski M, Makowska B, Hnatejko Z 2002 *J. Photochem. Photobiol. A* **150** 233
[2] Anicete-Santos M, Picon F C, Escote M T, Leite E R, Pizani P S, Varela J A, Longo E 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 211913
[3] Lou X M, Chen D H 2008 *Mater. Lett.* **62** 1681
[4] Liu Z W, Liu Y L, Yuan D S, Zhang J X, Rong J H, Huang L H 2004 *Chinese J. Inorg. Chem.* **20** 1433 (in Chinese) [刘正伟, 刘应亮, 袁定胜, 张静娴, 容建华, 黄浪欢 2004 无机化学学报 **20** 1433]
[5] Xu X R, Su M Z 2004 *Luminescence and Luminescent Materials* (Beijing: Chemical Industry Press) (in Chinese) [徐叙瑢, 苏勉曾 2004 发光学与发光材料, (北京: 化学工业出版社)]
[6] 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]
[7] Sun J Y, Du H Y, Hu W X 2003 *Solid Luminescent Materials* (Beijing: Chemical Industry Press) (in Chinese) [孙家跃, 杜海燕, 胡文祥 2003 固体发光材料, (北京: 化学工业出版社)]
[8] Cai Z L, Meng J X, Liu M, Shi Z P, Liu Y L 2008 *Chinese J. Rare Earth* **29** 10 (in Chinese) [蔡子龙, 孟建新, 刘敏, 时朝璞, 刘应亮 2008 稀土 **29** 10]
[9] Wang Z J, Yang Z P, Guo Q L, Li P L, Fu G S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2068
[10] Ma M X, Zhu D C, Tu M J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5826 (in Chinese) [马明星, 朱达川, 涂铭旌 2009 物理学报 **58** 5826]
[11] 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]
[12] Feng X H, Meng Q Y, Sun J T, Lü S C, Sun L N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037806 (in Chinese) [冯晓辉, 孟庆裕, 孙江亭, 吕树臣, 孙立男 2011 物理学报 **60** 037806]
[13] Jia P Y, Liu X M, Li G Z, Yu M, Fang J, Lin J 2006 *Nanotechnology* **17** 734
[14] Wermuth M, Riedener T, Güdel H U 1998 *Phys. Rev. B* **57** 4369
[15] Su Y G, Li G S, Xue Y F, Li L P 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 6684
[16] Liu C X, Zhang J H, Lü S Z, Liu J Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3945 (in Chinese) [刘春旭, 张家骅, 吕少哲, 刘俊业 2004 物理学报 **53** 3945]
[17] Chen B J, Wang H Y, E S L, Huang S H 2001 *Chinese J. Lumin.* **22** 139 (in Chinese) [陈宝玖, 王海宇, 鄂书林, 黄世华 2001 发光学报 **22** 139]
[18] Boyer J C, Vetrone F, Capobianco J A, Speghini A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 20137
[19] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/cie.html>

Effects of doping concentration and sintering temperature on luminescence of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor*

Gao Yang¹⁾²⁾ Lü Qiang^{1)3)†} Wang Yang²⁾ Liu Zhan-Bo¹⁾²⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157012, China)

2) (Mudanjiang Medical University, Mudanjiang 157011, China)

3) (Heilongjiang Key Laboratory of Cancer Prevention and Treatment, Mudanjiang Medical University, Mudanjiang 157011, China)

(Received 3 November 2011; revised manuscript received 25 November 2011)

Abstract

The $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors with different doping concentrations and different sintered temperatures are synthesized using the microemulsion reaction method. After sintered at different temperatures, the samples with doping concentration of 30 or 50 mol% can obtain the brightest characteristic emissions from Eu^{3+} ions. At 800 °C, moreover, the samples with doping concentrations of 0.5—2 mol% can emit the strongest light. It is therefore concluded that more intense emissions enable the $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors with high doping concentrations to have great potential to be used as efficient phosphors in the future.

Keywords: $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Judd-Ofelt theory, doping concentration, photoluminescence

PACS: 78.55.-m, 33.50.Dq

* Project supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province of China (Grant No. F200940), the Scientific and Technological Project by the Education Bureau of Heilongjiang Province (Grant No. 11551521).

† E-mail: qianglu@yahoo.cn