

荧光粉 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 中 WO_4^{2-} 与 Eu^{3+} 间的 能量传递*

梁锋 胡义华[†] 陈丽 王小涓

(广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

(2013年5月23日收到; 2013年6月14日收到修改稿)

通过高温固相法分别制备了 CaWO_4 和 $\text{CaWO}_4 : 1\% \text{Eu}^{3+}$ 样品. 测量了样品不同温度 (10—300 K) 的荧光光谱、荧光衰减曲线和时间分辨荧光光谱. 样品的荧光光谱表明: 在 240 nm 紫外光激发下, 两个样品在 430 nm 处都展现出来源于 WO_4^{2-} 的蓝色发射; 样品 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 的 Eu^{3+} (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$) 的特征发射则归属于 WO_4^{2-} 到 Eu^{3+} 间的能量传递. 由样品室温 (300 K) 荧光衰减曲线发现: 纯 CaWO_4 的荧光寿命为 8.85 μs , Eu^{3+} 掺杂之后 WO_4^{2-} 的荧光寿命缩短至 6.27 μs , 这从另一方面证明了 WO_4^{2-} 与 Eu^{3+} 间能量传递的存在. 由荧光寿命得到 $T = 300$ K 时, $\text{CaWO}_4 : 1\% \text{Eu}^{3+}$ 中 WO_4^{2-} 与 Eu^{3+} 间的能量传递效率 (η_{ET}) 为 29.2%, 能量传递速率 (ω_{ET}) 为 $4.65 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. 通过时间分辨荧光光谱, 获得了从 WO_4^{2-} 到 Eu^{3+} 之间的能量传递的时间演变过程, 当温度由 10 K 增加到 300 K 时, 能量传递出现的时间单调变小. 测试了不同温度 (10—300 K) 对 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 的荧光寿命的影响, 发现在 10—50 K 时, Eu^{3+} 的荧光寿命增加, 但温度超过 50 K 时发生猝灭, 荧光寿命开始下降; WO_4^{2-} 的荧光寿命则是随着温度的升高逐渐缩短.

关键词: 能量传递, 红色荧光粉, 温度依赖, $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$

PACS: 33.50.-j, 78.47.jd, 87.15.mq

DOI: 10.7498/aps.62.183302

1 引言

白光发射二极管 (white light emitting diode, W-LED) 作为一种新型的固态照明光源, 由于其高效节能、安全环保、寿命长、可靠性好等优点而被誉为第四代照明光源, 其市场应用前景十分广阔, 并且越来越受到人们的重视 [1–6]. 目前, 常见的 W-LED 实现方法有三种. 一种是方法用 LED 芯片发出的蓝光激发 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉, 使荧光粉发射黄光并与透射的蓝光混合而形成白光. 但是, 该方法由于缺少红光, 所以显色指数比较低 [7,8]. 另一种方法是将发红、绿、蓝光的三种 LED 芯片组装在一起产生白光. 然而, 由于各芯片温度和电流特性不一致, 造成白光颜色漂移 [9]. 为了克服上述两种方法的缺点, 人们提出了一种新的方法, 即利用发射

近紫外光的 LED 芯片激发红、绿、蓝三基色荧光粉, 从而得到高显色指数的白光. 然而, 目前商用的硫化物体系和矾酸盐体系的红色荧光粉仍然存在对近紫外光吸收效率低等问题. 近年来, 人们将目光转向 Eu^{2+} 掺杂的 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 或者 CaAlSiN_3 等红色荧光粉 [10,11]. 虽然此类氮化物红色荧光粉具有量子效率高和稳定性好等优点, 但是, 制备条件苛刻 (高温、高压), 制造成本高. 因此, 寻找和制备高效率的红色荧光粉仍然是发展 W-LED 的一项关键课题.

碱土金属钨/钼酸盐由于其优异的荧光性能和稳定性等优点而受到研究人员的关注, 其中 CaWO_4 更是被广泛应用于 X 射线增感屏、光纤设备、激光和医疗器械领域 [12–16]. CaWO_4 是一种发蓝光的自激活材料, 当掺杂不同稀土 (RE) 离子或者过渡金属离子时会发射出颜色不同的光, 并且可能会

* 国家自然科学基金 (批准号: 21271049) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: huyh@gdut.edu.cn

表现出优异的长余辉性能^[17–21]. 在众多 RE^{3+} 离子中, Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 基质能够获得色纯度较高的红光. 高杨等^[22] 和孟庆裕等^[23] 分别通过微波水热法和共沉淀法制备了 Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 红色荧光粉. 刘正伟等^[24] 首先发现了 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的红色长余辉现象, Kang 等^[12,25–28] 通过高温固相法对这一现象进行了更进一步的研究. 研究人员还发现, 通过电荷补偿能进一步提升 Eu^{3+} 在 CaWO_4 基质的发光性能和余辉性能^[26,29,30]. 对于 Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 基质的研究主要集中在提升其红色发光性能或者长余辉性质这两个方向上, 而对于 CaWO_4 基质吸收的能量传递给 Eu^{3+} 离子的相关报道比较少. 根据文献^[12, 14, 17–19, 21, 31] 报道, CaWO_4 基质能够有效地将吸收的紫外光能量通过共振传递给掺杂的 RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Pr}$ 等) 离子, 从而形成 RE^{3+} 的特征发射. 然而, 关于 WO_4^{2-} 基团与稀土 RE^{3+} 离子间能量传递的许多细节问题悬而未决. 例如, WO_4^{2-} 基团与 RE^{3+} 离子间能量传递时间演变过程、环境温度 (10—300 K) 对 WO_4^{2-} , RE^{3+} 荧光寿命以及能量传递过程的影响鲜有报道. 因此, 本文针对这些问题, 对最适合 W-LED 用红色荧光粉 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 进行了探讨.

本文通过高温固相法制备了纯 CaWO_4 和 $\text{CaWO}_4:1\%\text{Eu}^{3+}$ 两个样品. 测试了样品的不同温度 (10—300 K) 下的光致发光光谱、时间分辨荧光 (time resolved photoluminescence, TRPL) 光谱和不同探测温度 (10—300 K) 条件的荧光寿命. 详细研究了其发光性能以及 $\text{WO}_4^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 之间的能量传递过程, 获得了此过程的能量传递效率和速率, 并探讨了探测温度对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光寿命的影响.

2 实验部分

2.1 样品的制备

采用高温固相法制备了无稀土离子掺杂的纯 CaWO_4 和 1% Eu 掺杂 CaWO_4 荧光粉. 首先按名义配比精确称量原料: CaCO_3 (A. R.), WO_3 (A.R.), Eu_2O_3 (99.99%), 然后将称量好的原料置于玛瑙研钵中研磨 1.5 h, 使其混合均匀; 接着将研磨好的样品放入坩埚内, 放入高温管式炉中. 在空气气氛下升温至 1000 °C, 保温 5 h; 降温后取出再次研磨 30 min, 最后在 1000 °C 下二次煅烧 5 h, 自然冷却

至室温后得到白色粉末样品.

2.2 性能表征

利用 Rigaku D/max-III A 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对样品的晶体结构和物相进行分析, 采用 Cu 的 K_α 辐射 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描间隔为 $10^\circ-70^\circ$. 采用 Edinburgh FLS 920 高分辨率荧光光谱仪对测试了样品的激发和发射光谱, 荧光衰减曲线和 TRPL 光谱.

3 结果与讨论

3.1 样品结构分析

图 1 是所制得样品的 XRD 结果与标准卡片对比. 从图 1 可知, 纯 CaWO_4 和 1% Eu 掺杂 CaWO_4 样品的衍射峰位置与 JCPDS No.01-77-2233 标准卡片一致, 而且没有观察到其他杂峰, 说明得到了纯的四方白钨矿结构的目标产物. 其晶胞参数是 $a = b = 5.216 \text{ \AA}$, $c = 11.313 \text{ \AA}$, 属于 $I4_1/a$ (No.88) 空间群.

根据离子半径相同或者相近优先取代原则^[32] 可知, 晶体中 Eu^{3+} ($R = 1.066 \text{ \AA}$, $CN = 8$) 取代的是 Ca^{2+} ($R = 1.12 \text{ \AA}$, $CN = 8$) 而不是 W^{6+} ($R = 0.42 \text{ \AA}$, $CN = 4$), 所以少量 Eu^{3+} 的掺杂没有明显改变基质的晶体结构.

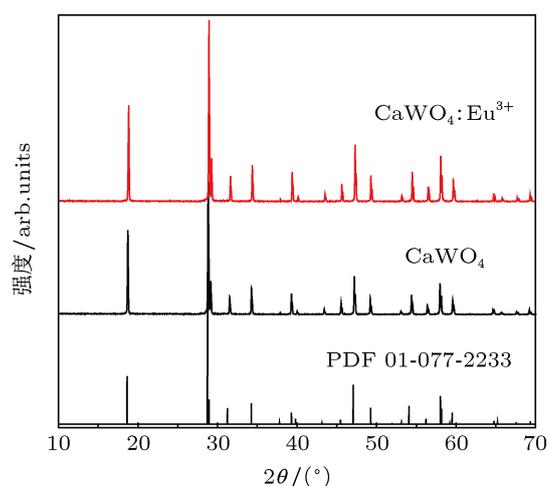


图 1 CaWO_4 和 $\text{CaWO}_4:1\%\text{Eu}^{3+}$ 样品的 XRD 图谱

3.2 光致发光性能分析

为了研究材料的光致发光特征, 我们测试了

样品的室温 (300 K) 激发和发射光谱. 图 2 为纯 CaWO_4 和 $\text{CaWO}_4:1\%\text{Eu}^{3+}$ 样品的激发光谱. 当监测 616 nm 发射波长时, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的激发光谱由从 220 nm 到 350 nm 的宽带谱和从 350 nm 到 500 nm 系列线状谱两部分组成. 前一部分归属于 W-O 和 Eu-O 的电荷迁移带 (charge transfer band, CTB), 其峰值位于 260 nm 附近. 后一部分属于 Eu^{3+} 的 f-f 禁戒跃迁产生的系列线状激发峰, 主峰分别在 395 nm (${}^7F_0-{}^5L_6$) 和 465 nm (${}^7F_0-{}^5D_2$), 这表明 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉对紫外光和蓝光都具有较强的吸收能力. 其他 Eu^{3+} 的激发峰相对来说显得比较弱. 图 2 插图为样品 CaWO_4 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 430$ nm) 和发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 247$ nm) 对于 CaWO_4 样品, 其激发谱和发射谱都仅由一个中心分别位于 247 nm 和 430 nm 的宽带谱组成, 没有观察到其他离子的激发或发射峰. 众所周知, 该宽带谱是 WO_4^{2-} 的电荷迁移带. 根据原子轨道原理, CaWO_4 位于紫外光区的强吸收带来自 WO_4^{2-} 基团的 1A_1 基态到 ${}^1B({}^1T_2)$ 的高振动能级的允许跃迁; 相应地, 当电子由 ${}^1B({}^1T_2)$ 的最低振动能级跃迁回到 1A_1 基态则会引起蓝色发光^[14]. 也就是说, 基质 CaWO_4 的激发光谱和发射光谱均来源于自身, 是一种自激活的蓝色发光材料. 从图 2 还可以看出, 基质 CaWO_4 的发射光峰宽从 350 nm 横跨到 600 nm, 而这一区域刚好与 Eu^{3+} 的 f-f 跃迁吸收谱发生重叠. 这满足了能量传递发生的条件. 所以, Eu^{3+} 在 CaWO_4 基质中有望获得 WO_4^{2-} 的能量传递.

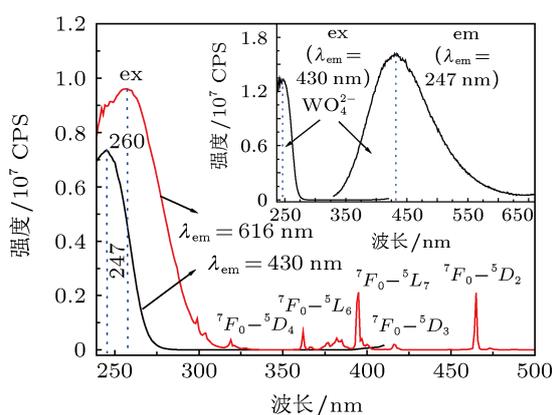


图 2 $\text{CaWO}_4:1\%\text{Eu}^{3+}$ 样品在室温时的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 616, 430$ nm) 插图为 CaWO_4 样品室温时的发射 ($\lambda_{\text{ex}} = 247$ nm) 和激发 ($\lambda_{\text{em}} = 430$ nm) 光谱

对比 CaWO_4 和 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的激发光谱可以发现, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 激发光谱的 CTB 比较宽; 进一步观察可知, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的 CTB 发生了红移 (从 247 nm 移至 260 nm), 即向低能量

方向移动. 根据 Nazarov 等^[33] 报道, CaWO_4 为白钨矿结构, 为 C_{4h} 空间点群, 具有 S_4 点群对称性, 而且一个 Ca^{2+} 离子毗邻 8 个氧离子. 如上文 XRD 分析所述, 当 Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 时取代的是 Ca^{2+} 离子格位. 但是 Eu^{3+} 带三个正电荷而 Ca^{2+} 带两个正电荷, 由于电荷补偿作用 2 个 Eu^{3+} 可以取代 3 个 Ca^{2+} , 并产生一个空位 $V''_{\text{Ca}^{2+}}$. 换言之, $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + V''_{\text{Ca}^{2+}}$. 因此, 在 CaWO_4 中只存在 $\text{W}^{6+}-\text{O}^{2-}-\text{Ca}^{2+}$ 键, 由于 $V''_{\text{Ca}^{2+}}$ 的存在, 在 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 还存在 $\text{W}^{6+}-\text{O}^{2-}-V''_{\text{Ca}^{2+}}$ 键. 又因为 Ca^{2+} 能够减少 O^{2-} 电子云密度, 而 $V''_{\text{Ca}^{2+}}$ 对 O^{2-} 电子云密度几乎没有影响. 所以在 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中 O^{2-} 离子的 2p 态电子跃迁到 W^{6+} 离子 5d 态更加容易, 即 O^{2-} 到 W^{6+} 的电荷迁移需要更少的能量, 这就导致了 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ CTB 向长波长方向移动 (红移).

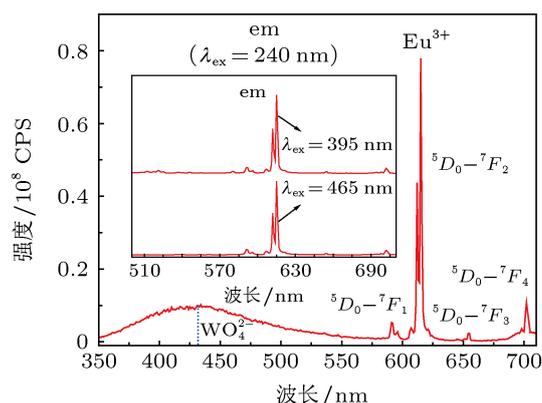


图 3 $\text{CaWO}_4:1\%\text{Eu}^{3+}$ 样品室温时的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 240$ nm) 插图为 $\text{CaWO}_4:1\%\text{Eu}^{3+}$ 样品室温时的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 395, 465$ nm)

图 3 为 240 nm 激发下的 Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 的发射光谱. 从发射光谱中可以看出, Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 材料在 592, 616, 665, 705 nm 附近均有一线性发射峰, 这些线状谱分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0-{}^7F_1, {}^5D_0-{}^7F_2, {}^5D_0-{}^7F_3, {}^5D_0-{}^7F_4$ 跃迁. 除了 Eu^{3+} 线状发射谱之外, 在 430 nm 处还可以观察到一个 WO_4^{2-} 的宽发射峰. 这一 WO_4^{2-} 的 CTB 与图 2 插图中基质 CaWO_4 的 CTB 相比显得较弱, 显然是由于 WO_4^{2-} 损失了部分吸收的能量传递给 Eu^{3+} 引起的. 然而, 换一个角度来看, 在 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 240$ nm) 中还能观察到 WO_4^{2-} 的发射宽峰, 说明这一 WO_4^{2-} 到 Eu^{3+} 的能量传递过程并不彻底. 为了进一步研究 Eu^{3+} 的发光, 分别用波长为 395 nm 的近紫外光和 465 nm 的蓝光来激发 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品, 测试得到的光谱如图 3

中插图所示. 可以发现, 在这两种波长的激发下, Eu^{3+} 的光谱强度都很接近, 而且谱线位置基本没有改变. 根据 Judd-Ofelt 理论, 在 Eu^{3+} 离子辐射跃迁中, 如果 Eu^{3+} 离子占据反演对称中心, 磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 橙红光占主要部分; 反之, 主要发光部分则是电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [34]. 如图 3 所示, Eu^{3+} 的四个 f-f 跃迁发射峰中位于 616 nm 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁的发射峰最强, 其他三个峰都很弱, 表明 Eu^{3+} 离子主要占据无反演对称中心位置. 这表明 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉是一种色纯度较高的红色发光荧光粉. 而且, 图 3 中插图也说明 Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 荧光粉可以很好地吸收商用的 LED 芯片 InGaN 发射的紫外光和 GaN 发射的蓝光, 是一种具有潜在应用价值的红色荧光粉. 在上述两条发光曲线中, 没有观察到来自 WO_4^{2-} 的发射宽峰, 表明在 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 内只存在 WO_4^{2-} 将吸收能量传递给 Eu^{3+} 的过程, 而不存在 Eu^{3+} 将吸收能量传递 WO_4^{2-} 的逆过程. 所以, $\text{WO}_4^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递过程是不可逆的.

为了进一步研究 $\text{WO}_4^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递, 我们测量了两个样品的 WO_4^{2-} (430 nm) 和 Eu^{3+} (616 nm) 的室温 (300 K) 荧光衰减曲线, 如图 4 所示. 其中, 图 4(a) 是纯 CaWO_4 样品的荧光衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$) 及其拟合曲线. 可以发现, 纯 CaWO_4 样品的荧光衰减曲线与单指数方程相符.

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right), \quad (1)$$

其中 I_0 是 $t = 0$ 时的初始发光强度, τ_0 是发光中心荧光寿命. 通过拟合可得到 CaWO_4 样品的 WO_4^{2-} 荧光寿命是 8.85 μs . 图 4(b) 是 Eu^{3+} 掺入 CaWO_4 基质后 WO_4^{2-} 的荧光衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$) 和单指数拟合曲线. 从中可知, CaWO_4 掺杂 Eu^{3+} 之后拟合得到 WO_4^{2-} 的衰减寿命是 6.27 μs . 图 4(c) 是 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 的衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$) 及其拟合曲线. 可以看出, Eu^{3+} 的曲线也呈单指数衰减, 其荧光寿命为 560.93 μs .

对比图 4(a) 与 (b) 的衰减曲线可以发现, 当 CaWO_4 基质掺杂 Eu^{3+} 后 WO_4^{2-} 在 300 K 温度下寿命降低了 1.41 倍. 显然, 这是由于 $\text{WO}_4^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 间能量转移所致, 进一步证明了 $\text{WO}_4^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递过程的发生. $\text{WO}_4^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递效率 (η_{ET}) 和能量传递速率 (ω_{ET}) 可以用 (2) 和 (3) 式计

算 [35–38]:

$$\eta_{\text{ET}} = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (2)$$

$$\omega_{\text{ET}} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \quad (3)$$

式中, τ_0 和 τ 分别是无掺杂和掺杂 Eu^{3+} 时 WO_4^{2-} 的寿命. 在 300 K 温度下, 计算得到 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 样品的能量传递效率 (η_{ET}) 为 29.2%, 能量传递速率 (ω_{ET}) 为 $4.65 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

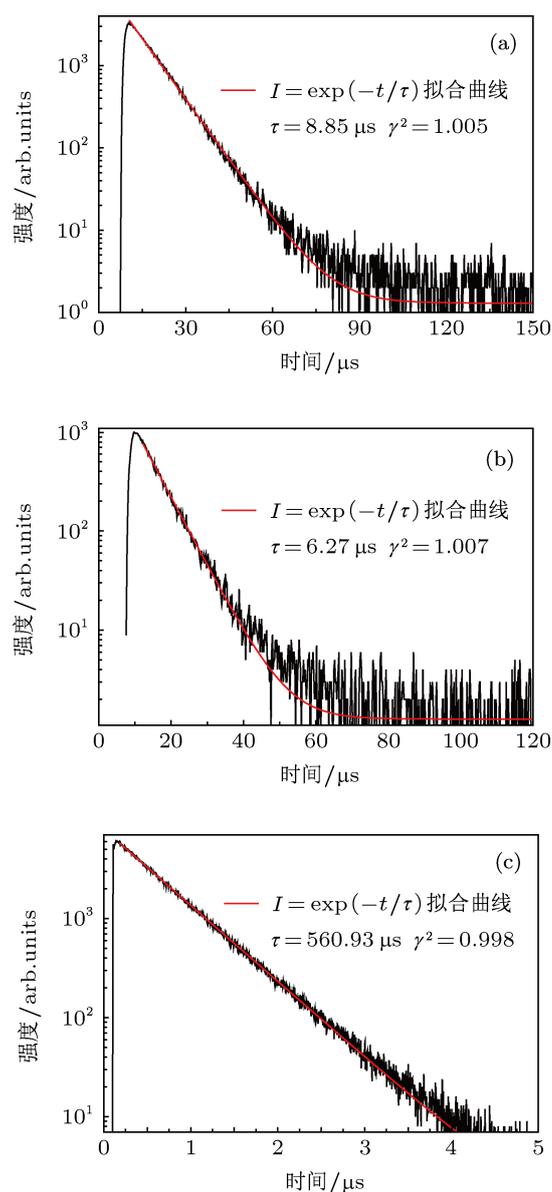


图 4 室温下 CaWO_4 和 $\text{CaWO}_4 : 1\% \text{Eu}^{3+}$ 样品荧光衰减曲线 (a) CaWO_4 样品的荧光衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$); (b) $\text{CaWO}_4 : 1\% \text{Eu}^{3+}$ 样品的荧光衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$); (c) $\text{CaWO}_4 : 1\% \text{Eu}^{3+}$ 样品的荧光衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$)

为了获得更多 $\text{WO}_4^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 能量传递过程的一些关键信息, 比如传递开始和结束时间等, 我们

测试了 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的室温 TRPL 光谱, 结果如图 5 所示. 从图中可以看出, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在激发后不同时间 (t), 会表现出两种不同类型的发射, 即 WO_4^{2-} 的宽带发射和 Eu^{3+} 线状特征发射. 如图 5(a) 所示, 在 0—10 μs 的这一时间内, 随着时间的增加, WO_4^{2-} 的发射峰不断增强. 当 $t = 10 \mu\text{s}$ 时, 峰强达到最大值. 然后当 $t > 10 \mu\text{s}$, WO_4^{2-} 的峰值逐渐下降, 最后在 $t = 70 \mu\text{s}$ 时完全消失, 如图 5(b) 所示. 然而在图 5(a) 中也可以发现, 当 $t \leq 5 \mu\text{s}$ 时, 没有观察到 Eu^{3+} 的特征发射峰; 但是当 $t = 7 \mu\text{s}$ 时, 可以观察到 Eu^{3+} 的特征发射峰. 而且, 其峰强不断增加, 一直持续到 $t = 70 \mu\text{s}$ 时达到最大值, 如图 5(b) 所示. 当 $t = 1500 \mu\text{s}$ 时, 已经观察不到任何 Eu^{3+} 的特征发射峰, 说明此时 Eu^{3+} 的发射已经结束. WO_4^{2-} 和 Eu^{3+} 发射在不同时间展现的特征详细反映了 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 内 $\text{WO}_4^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 之间的能量传递过程. 由图 4 知, 纯 CaWO_4 的 WO_4^{2-} 荧光寿命 (8.85 μs) 比 Eu^{3+} 荧光寿命 (560.93 μs) 要短得多. 所以当 $t \leq 5 \mu\text{s}$ 时, WO_4^{2-} 激发的能量还不能够传递到 Eu^{3+} , 因此在这一非常短的时间段内, 只能观察到 WO_4^{2-} 的宽带发射峰而没有发现 Eu^{3+} 的发射峰. 可是, 随着时间的推移 ($t = 7 \mu\text{s}$), WO_4^{2-} 吸收的能量已经传递到 Eu^{3+} , 因此, 可从 TRPL 光谱中观察到 Eu^{3+} 的发射. 当 $t = 70 \mu\text{s}$, 伴随着 Eu^{3+} 的发射峰达到最大值, WO_4^{2-} 已经将吸收的大多数激发能量传递给了 Eu^{3+} , 这也导致了 WO_4^{2-} 发射的消失. 在这之后 ($t > 70 \mu\text{s}$), 由于 Eu^{3+} 激发态粒子数的减少, 其发射峰也开始减弱, 直至发射全部消失 ($t = 1500 \mu\text{s}$). 总之, 当用 250 nm 波长的紫外光激发 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品时, WO_4^{2-} 的价带电子被激发到电荷迁移态, 其逆过程即电子从电荷迁移态跃迁回到基态产生 WO_4^{2-} 的蓝色发射光. 与此同时, WO_4^{2-} 吸收的部分能量通过共振传递给 Eu^{3+} 的 5D_3 或者其他更高能级, 电子又通过多声子弛豫的方式回到 5D_0 能级, 然后再从 5D_0 能级辐射跃迁回到到 $^7F_{1,2,3,4}$ 能级. 因此, 可同时监测到 WO_4^{2-} 的 CTB 和 Eu^{3+} 的发射峰.

图 6 是 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 特征发射开始出现的时间与探测温度 T (10—300 K) 的关系曲线. 由图可知, Eu^{3+} 发射开始出现的时间伴随着温度的升高而逐渐缩短, 说明随着温度的升高, WO_4^{2-} 开始传递能量的时间也随之缩短. 即温度越高, $\text{WO}_4^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 的能量传递过程进行得越早. 造成这一现象的原因可能是随着温度的上升, 电子从 WO_4^{2-} 的

$^1B(1T_2)$ 高振动能级到最低振动能级的多声子弛豫速率增加, 从而导致了 WO_4^{2-} 跃迁发光过程所需时间的缩短. 因此, Eu^{3+} 得到 WO_4^{2-} 的能量时间也随之缩短, 这就造成了 Eu^{3+} 开始发射的时间越来越早.

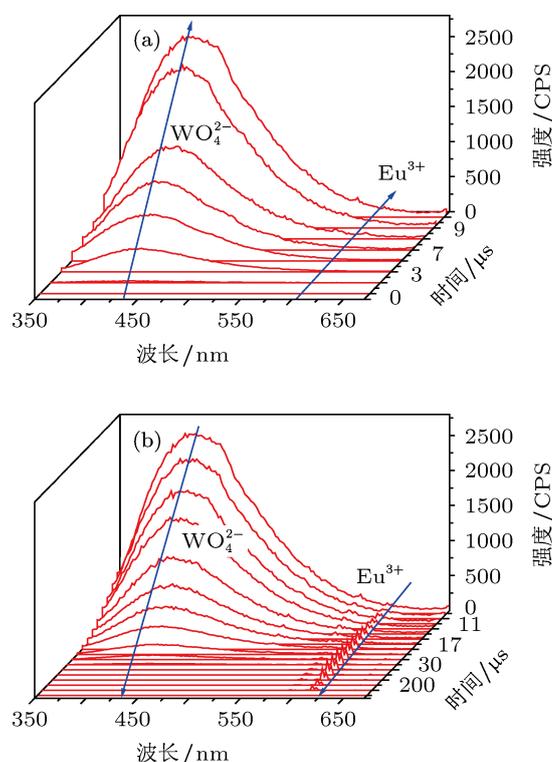


图 5 $\text{CaWO}_4:1\%\text{Eu}^{3+}$ 样品的时间分辨荧光曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$)

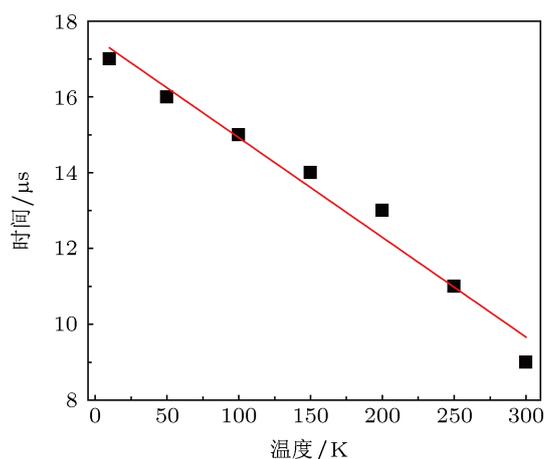


图 6 Eu^{3+} 特征发射开始出现时间与温度的关系曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$)

为了探讨低温环境对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发光性能的影响, 测试了 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在 10 K 下的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$) 和发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 256 \text{ nm}$), 如图 7 所示. 从图可知, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的低温 (10

K) 发光谱也是由一个 WO_4^{2-} 的 CTB 和 Eu^{3+} 的几个线状吸收峰组成. 与室温 (300 K) 激发光谱相比, 低温 (10 K) 激发光谱的 CTB 峰值增强, 并且该 CTB 中心稍微向短波长方向移动. 据 Treadaway 和 Powell^[15] 报道, 无掺杂 CaWO_4 的 CTB 中心在低温下也发生了蓝移现象. 然而, 与 WO_4^{2-} 的发射增强相反, Eu^{3+} 的激发峰明显减弱, 而且位于 380 nm 和 419 nm 分别归属于 ${}^7F_0-{}^5L_6$, ${}^7F_0-{}^5D_3$ 跃迁的两个激发峰基本观察不到. 如图 7 中插图所示, $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 的在 10 K 时的发射光谱的形状和位置基本没有改变, 但是可以发现其峰强都变弱了. 有报道称 CaWO_4 掺 Sm^{3+} 后也会表现出相似的现象^[39].

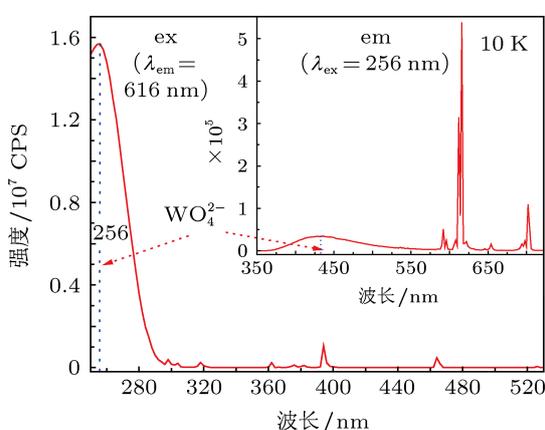


图 7 $\text{CaWO}_4 : 1\% \text{Eu}^{3+}$ 样品在 10 K 时的激发 ($\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$) 和发射 ($\lambda_{\text{ex}} = 256 \text{ nm}$) 光谱

用 250 nm 波长激发 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 样品, 获得了不同探测温度 (10—300 K) 下 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0-{}^7F_2$ (616 nm) 和 WO_4^{2-} 的电荷迁移带 (430 nm) 的荧光衰减曲线, 所有曲线都可用单指数方程拟合. 其中, 室温 (300 K) 的衰减曲线及其拟合曲线见图 4(b) 和 (c). 探测温度 (10—300 K) 与 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光寿命依赖关系如图 8 所示. 由图 8(a) 中发现温度从 10 K 增加到 50 K, Eu^{3+} 的荧光寿命逐渐增加; 当 $T = 50 \text{ K}$, 寿命达到最大值 (578.16 μs); 随着温度进一步升高, 由于温度猝灭的原因, 发光寿命开始减小, 并缩短至 560.93 μs . 然而, 如图 8(b) 所示, WO_4^{2-} 的变化则是随着温度的升高, 发光寿命从 $T = 10 \text{ K}$ 时的 18.34 μs 单调地缩短至 $T = 300 \text{ K}$ 时的 6.27 μs . Eu^{3+} 和 WO_4^{2-} 的发光寿命缩减也表明, 在低温下非辐射跃迁已经进行. Peng 等^[40], Song 等^[41] 报道了 Eu^{3+} 荧光寿命, Riwotzki 和 Haase^[42] 报道了 VO_4^{2-} 发光寿命随温度升高而下降的温度猝灭现象. 一般地, 温度越高, 非辐射跃迁概率越大,

而辐射跃迁概率无明显变化. 所以大多数情况下, 随着温度的升高, 由于非辐射跃迁概率增大导致荧光寿命减小. 如图 8 所示, WO_4^{2-} 的发光寿命变化也是随着温度的上升寿命缩短. 与 WO_4^{2-} 的寿命变化规律对比发现, Eu^{3+} 在 CaWO_4 中小于 50 K 的温度范围内的荧光寿命是增加的, 然而温度一超过 50 K, 其荧光寿命缩短. 出现这一变化规律, 应该是能量传递和温度猝灭共同作用的结果. 当温度低于 50 K 时, 随着温度上升, WO_4^{2-} 基团吸收紫外光, 通过多声子过程布局到电子态 ${}^1B({}^1T_2)$ 的基振动能级粒子增多, 使得 WO_4^{2-} 发射强度增加 (比较 10 K 和 300 K 时, WO_4^{2-} 发射谱强度可知), 从而使共振能量转移过程增加, 导致 Eu^{3+} 的荧光寿命增加. 同时又因为 Eu^{3+} 温度猝灭缘故, 随着温度进一步增加, 温度猝灭作用增强, 从而导致 Eu^{3+} 的荧光寿命减小.

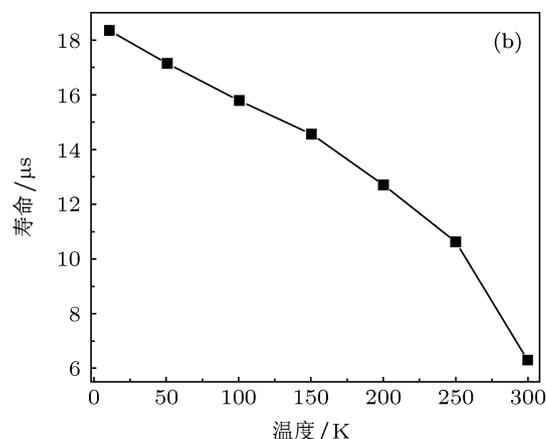
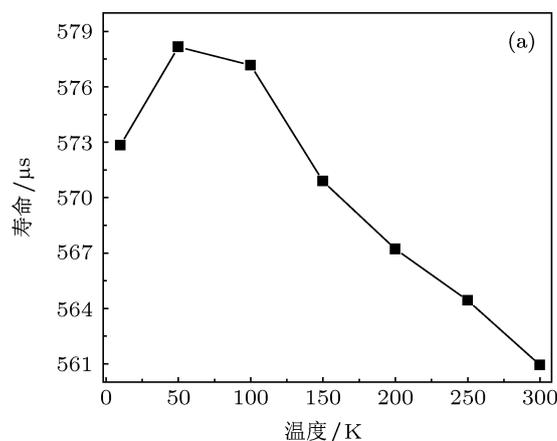


图 8 $\text{CaWO}_4 : 1\% \text{Eu}^{3+}$ 在温度为 10—300 K 荧光寿命和温度的依赖关系 (a) 发射波长为 616 nm, 激发波长为 250 nm; (b) 发射波长为 430 nm, 激发波长为 250 nm

4 结论

采用高温固相法成功制备了无掺杂 CaWO_4 和 $\text{CaWO}_4:1\%\text{Eu}^{3+}$ 样品. 通过 XRD 对样品进行了表征, 发现少量的 Eu^{3+} 掺杂对 CaWO_4 基质结构没有明显影响. 样品的室温 (300 K) 光致发光光谱表明 CaWO_4 是一种蓝色自发光材料, 掺 Eu^{3+} 之后能够有效吸收 395 nm 近紫外光和 465 nm 蓝光, 并能发出色纯度较高的红光 (616 nm). 当 CaWO_4 基质掺杂 Eu^{3+} 之后 WO_4^{2-} 的发光寿命降低了 1.41 倍, 证实了 $\text{WO}_4^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 能量传递过程的发生, 由此计算得到 $\text{CaWO}_4:1\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的能量传递效率和速率分别为 29.2% 和 $4.65 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. 通过

测试的 TRPL 光谱, 详细地讨论了 $\text{WO}_4^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递过程, 发现 WO_4^{2-} 开始将能量传递给 Eu^{3+} 的时间是 $t = 5 \mu\text{s}$, 结束时间是 $t = 70 \mu\text{s}$. 并且, 当温度升高时 Eu^{3+} 获得能量开始时间缩短研究了 $\text{CaWO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 的低温 (10 K) 光致发光光谱, 发现其发光性能在低温下有所减弱. 得到了温度 (10—300 K) 与 $\text{CaWO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 样品的荧光寿命变化规律: Eu^{3+} 的寿命在 10—50 K 温度范围内单调递增, 但是随着温度的进一步升高出现温度猝灭现象, 寿命逐渐减小; 而 WO_4^{2-} 的寿命变化规律则是随着温度的升高一直在缩短.

- [1] Su Q, Wu H, Pan Y X, Xu J, Guo C F, Zhang X M, Zhang J H, Wang J, Zhang M 2005 *J. Rare Earth Soc.* **5** 513 (in Chinese) [苏锵, 吴昊, 潘跃晓, 徐剑, 郭崇峰, 张新民, 张剑辉, 王静, 张梅 2005 中国稀土学报 **5** 513]
- [2] Cao R P, Peng M Y, Qiu J R 2012 *Opt. Express* **20** 977
- [3] Ju G F, Hu Y H, Wu H Y, Yang Z F, Fu C J, Mu Z F, Kang F W 2011 *Opt. Mater.* **33** 1297
- [4] Guo C F, Xu Y, Lü F, Ding X 2010 *J. Alloy. Compd.* **497** 21
- [5] Mu Z F, Wang Y H, Hu Y H, Wu H Y, Deng L Y, Xie W, Fu C J, Liao C X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 013201 (in Chinese) [牟中飞, 王银海, 胡义华, 吴浩怡, 邓柳咏, 谢伟, 符楚君, 廖臣兴 2011 物理学报 **60** 013201]
- [6] Li X, Guan L, An J Y, Jin L T, Yang Z P, Yang Y M, Li P L, Fu G S 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 027805
- [7] Mu Z F, Hu Y H, Chen L, Wang X J 2011 *J. Lumin.* **131** 1687
- [8] Kang F W, Hu Y H, Wu H Y, Ju G F, Mu Z F, Li N N 2011 *J. Rare Earths* **29** 837
- [9] Zhang J H, Zhu D Q, Wang J X 2012 *Semicond. Optoelectron.* **33** 667 (in Chinese) [张锦华, 朱大庆, 王加贤 2012 半导体光电 **33** 667]
- [10] Li Y Q, Steen J, Krevet J, Botty G, Delsing A, DiSalvo F, With G, Hintzen H 2006 *J. Alloy. Compd.* **417** 273
- [11] Yang J J, Wang T, Chen D C, Chen G D, Liu Q L 2012 *Mater. Sci. Eng. B* **177** 1596
- [12] Kang F W, Hu Y H, Chen L, Wang X J, Wu H Y, Mu Z F 2013 *J. Lumin.* **135** 113
- [13] Spassky D, Mikhailin V, Nazarov M, Ahmad-Fauzi M, Zhbanov A 2012 *J. Lumin.* **132** 2753
- [14] Wang W X, Pang P P, Cheng Z Y, Hou Z Y, Li C X, Lin 2011 *ACS Appl. Mater. Inter.* **3** 3921
- [15] Treadaway M J, Powell R C 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 4003
- [16] Kang F W, Hu Y H, Wu H Y, Ju G F 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 107201
- [17] Zorenko Y, Pashkovskiy M, Voloshinovskii A, Kuklinski B 2006 *J. Lumin.* **116** 43
- [18] Wu H Y, Hu Y H, Kang F W, Li N N, Ju G F, Mu Z F, Yang Z F 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 3214
- [19] Wu H Y, Hu Y H, Kang F W, Chen L, Wang X J, Ju G F, Mu Z F 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 2489
- [20] Jin Y H, Hu Y H, Chen L, Wang X J, Mu Z F, Wu H Y, Ju G F 2013 *Radiat. Meas.* **51–52** 18
- [21] Yang P P, Quan Z W, Li C X, Lian H Z, Huang S S, Lin J 2008 *Micropor. Mesop. Mat.* **116** 524
- [22] Gao Y, Lü Q, Wang Y, Liu Z B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 078802 (in Chinese) [高杨, 吕强, 汪洋, 刘占波 2012 物理学报 **61** 078802]
- [23] Meng Q Y, Zhang Q, Li M, Liu L F, Qu X R, Wan W L, Sun J T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 107804 (in Chinese) [孟庆裕, 张庆, 李明, 刘林峰, 曲秀荣, 万维龙, 孙江亭 2012 物理学报 **61** 107804]
- [24] Liu Z W, Liu Y L, Yuan D S, Zhang J X, Rong J H, Huang L H 2004 *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]
- [25] Kang F W, Hu Y H, Chen L, Wang X J, Wu H Y 2012 *Appl. Phys. B* **107** 833
- [26] Kang F W, Hu Y H, Chen L, Wang X J, Wu H Y 2013 *Mater. Sci. Eng. B* **178** 477
- [27] Kang F W, Hu Y H, Wu H Y, Ju G F, Mu Z F, Li N N 2013 *Displays* <http://dx.doi.org/10.1016/j.displa.2013.01.003>
- [28] Kang F W, Hu Y H, Wu H Y, Mu Z F, Ju G F, Fu C J, Li N N 2012 *J. Lumin.* **132** 887
- [29] Wu H Y, Hu Y H, Kang F W, Li N N 2012 *J. Mater. Res.* **27** 959
- [30] Shi S K, Gao J, Zhou 2008 *Opt. Mater.* **30** 1616
- [31] Peterson R G, Richard C. 1978 *J. Lumin.* **16** 285
- [32] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr A* **32** 751
- [33] Nazarov M V, Tsukerblat B S, Popovici E J, Jeon D Y J 2004 *Phys. Lett. A* **330** 291
- [34] Blasse G 1973 *Chem. Phys. Lett.* **20** 573
- [35] Hebbink G A, Grave L, Woldering L A, Reinhoudt D N, van Veggel F C M J 2003 *J. Phys. Chem.* **107** 2483
- [36] Vergeer P, Vlugt T J H, Kox M H F, Den Hertog M I, van der Eerden J P J M, Meijerink A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014119
- [37] Paulose P I, Jose G, Thomas V, Unnikrishnan N V, Warriar M K R 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 841
- [38] Balaji S, Mandal A K, Annappurna K 2012 *Opt. Mater.* **34** 1930
- [39] Treadaway M J, Powell R C 1975 *Phys. Rev. B* **11** 862
- [40] Peng H S, Song H W, Chen B J, Wang J W, Lu S Z 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3277
- [41] Song H W, Yu L X, Lu S Z, Wang T, Liu Z X 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 470
- [42] Riwozki K, Haase M 2001 *J. Phys. Chem.* **105** 12709

Energy transfer between WO_4^{2-} groups and Eu^{3+} in $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor*

Liang Feng Hu Yi-Hua[†] Chen Li Wang Xiao-Juan

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(Received 23 May 2013; revised manuscript received 14 June 2013)

Abstract

The pure CaWO_4 and 1% Eu^{3+} doped CaWO_4 phosphors are successfully prepared by the conventional solid state reaction method. The photoluminescence (PL) spectra, decay curves, and time-resolved PL spectra are measured at depend on different temperatures. Fluorescence spectra at room temperature (300 K) and low temperature (10 K) show that these two samples each have a broad band at about 430 nm, originating from the WO_4^{2-} groups under 240 nm excitation, while the $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ sample exhibits the characteristic emission of Eu^{3+} corresponding to ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$ transitions due to the absorbed energy transfer from WO_4^{2-} groups to Eu^{3+} ions. And the red light at 616 nm of $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ can be excited efficiently by UV (395 nm) and blue (465 nm) light. The decay curves at 300 K illustrate that the lifetime of WO_4^{2-} group in pure CaWO_4 is about 8.85 μs but is shortened to 6.27 μs after Eu^{3+} ions have been doped, which is a further good evidence for demonstrating the existence of WO_4^{2-} — Eu^{3+} energy transfer process. The energy transfer efficiency (η_{ET}) and rate (ω_{ET}) between WO_4^{2-} and Eu^{3+} in $\text{CaWO}_4 : 1\%\text{Eu}^{3+}$ are 29.2% and $4.65 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ respectively, when $T = 300 \text{ K}$. The energy transfer process is studied in detail by the time-resolved PL spectra, and the lifetime for the appearance of Eu^{3+} emission in CaWO_4 decreases monotonically as temperature increases from 10 K to 300 K. The temperature dependence of luminescence decay time is performed and the results indicated that the lifetime of Eu^{3+} increases in a temperature range of 10–50 K, when the temperature is more than 50 K, thermal quenching of Eu^{3+} begins and the lifetime is shortened. However, the lifetime of WO_4^{2-} reduces constantly with the increase of temperature.

Keywords: energy transfer, red phosphors, temperature dependence, $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$

PACS: 33.50.-j, 78.47.jd, 87.15.mq

DOI: 10.7498/aps.62.183302

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21271049).

[†] Corresponding author. E-mail: huyh@gdut.edu.cn