

发光二极管用红色荧光粉 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 的制备和性质研究*

毛金伟 吕树臣[†] 曲秀荣 何冬丽 孟庆裕

(哈尔滨师范大学, 光电带隙材料省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150025)

(2012年7月18日收到; 2012年8月25日收到修改稿)

采用化学共沉淀法制备了不同 Ba^{2+} 掺杂浓度、不同煅烧温度的 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 红色荧光粉。研究了样品的晶体取向和晶格畸变对发光性质的影响, 实验结果表明: 合成的 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 红色荧光粉为四方相, 样品中 Eu^{3+} 的 $5D_0-7F_2$ 跃迁的红光能被近紫外光和蓝光有效激发。适量的 Ba^{2+} 离子取代部分的 Sr^{2+} 提高了 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 荧光粉的发光强度, Ba^{2+} 掺杂浓度的改变对基质的晶格参数、晶体对称性和发光性能影响较大, Ba^{2+} 的最佳掺杂量为 30%。

关键词: 白光发光二极管, 共沉淀法, $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$, 光致发光

PACS: 78.55.-m, 78.55.Hx

DOI: 10.7498/aps.62.037803

1 引言

白光发光二极管(LED)具有高效、节能、环保、反应速度快和稳定性好等优势而被广泛关注。特别因其节能和环保的特点, 白光 LED 成为最有可能取代传统的白炽灯和荧光灯的光源^[1,2]。在固态照明领域, 白光 LED 的需求量巨大, 因此很多研究者都在研究白光 LED, 也取得了很多进展, 例如用于荧光转换白光 LED 的荧光粉^[3-10]。众所周知, 白光 LED 可以用紫外 LED 芯片加三基色荧光粉或蓝光 LED 芯片和黄色荧光粉相结合来实现^[11]。随着半导体技术的发展, 紫外 LED 芯片可以成为更加高效的固态照明光源, 而大多数能被紫外 LED 激发的荧光粉转换效率相对较低, 特别是能被紫外光激发的红色荧光粉的研究和应用进展缓慢, 极大限制了白光 LED 的普及和应用。

近 10 年中, 很多科学家致力于 Eu^{3+} 或 Eu^{2+} 掺杂的红色荧光粉的研究^[12,13]。但商用荧光粉如 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 等在近紫外光

区没有足够的吸收, 并且寿命受到硫化物降解的限制^[12], 开发一种新型红色荧光粉已经成为当务之急。具有白钨矿结构的钨酸盐或钼酸盐可以作为白光 LED 的基质材料, 因为 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 和 $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 基团具有特殊的性质, 可以有效吸收蓝紫光 LED 发射的光谱。 Eu^{3+} 掺杂的钨酸盐或钼酸盐能够发出高强度的红光, 且这些荧光粉有很好的热稳定性, 对近紫外光区有较强的吸收, 是作为白光 LED 用红色荧光粉的优秀候选材料。因此, Eu^{3+} 掺杂钨酸盐或钼酸盐红色荧光粉性质的研究引起了一些研究者的兴趣, 如文献[14, 15]对 $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4:x\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ 以及 $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的报道, 文献[16]对 $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的研究, Barros 等^[17]关于 $M\text{WO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) 荧光粉的报道, 以及我们课题组对 $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的研究^[18-20]。然而, 要提高 Eu^{3+} 的 $5D_0-7F_2$ 的跃迁强度, 一个重要途径就是要降低 Eu^{3+} 在基质中所处的对称性。因此, 为进一步提高红色荧光粉的发射强度, 本文在 Eu^{3+} 掺杂单一基质(如,

* 黑龙江省教育厅科学技术研究重点项目(批准号: 12511z013) 和国家自然科学基金(批准号: 51002041) 资助的课题。

† 通讯作者。E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn

$\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$) 红色荧光粉的研究基础上, 以 BaWO_4 和 SrWO_4 所形成的固溶体为基质材料, 通过调节 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 的摩尔比例关系来改变基质 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$ 的对称性, 以期提高红色荧光粉 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 的发射强度。

2 实验

本文采用化学共沉淀法制备了 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 荧光粉体。先按照不同的摩尔浓度称取一定质量的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 将其制成水溶液并混合。把一定摩尔百分数的 Eu_2O_3 溶于浓硝酸, 除去过量硝酸后配置成硝酸盐溶液。再将该溶液缓慢滴加到 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液中并搅拌, 使 Eu^{3+} 均匀分散到溶液中。按化学计量比称取一定质量的 $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中, 搅拌的同时加入氨水调节其 pH 值。然后将均匀混合后的硝酸盐溶液逐滴滴入持续搅拌的 $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 滴加完毕后反应 1 h。将得到的沉淀物多次洗涤, 并从水中离心分离出来, 放入干燥箱中烘干后研磨成粉末, 再置于马弗炉内分别经 700, 800, 900 °C 煅烧 2 h, 冷却研磨后得到所需荧光粉体。

采用日本理学 D/max2600 X 射线仪 (XRD) 测定样品的晶体结构, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, 管压 40 kV, 管电流 75 mA, 步长为 0.02°。采用日立 FL-4500 型荧光光谱仪在室温下测定样品的发射光谱和激发光谱。

3 结果与讨论

3.1 样品的晶相结构

图 1(a) 是 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 0.8$) 样品在 800 °C 煅烧下归一化的 XRD 图。从图 1(a) 中可以看到, 当 $x = 0$ 时, 所测样品的衍射峰与 JCPDS 标准卡片 08-0490 完全相符, 属于 SrWO_4 体心四方结构, 当 $x = 0.8$ 时所测样品的衍射峰与 JCPDS 标准卡片 85-0588 完全相符, 属于 BaWO_4 体心四方结构。当 $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.7$, 衍射峰的个数未变, 但随着 Ba^{2+} 掺杂浓度的增大, 衍射峰向小角度发生偏移。由于 BaWO_4 可以任意比例与 SrWO_4 形成固溶体, 当 Ba^{2+} 取代比它半径小的 Sr^{2+} 后, 晶格参数变大 (见表 1), 即晶胞变大进而导致晶面间距变大, 故 XRD 衍射峰向

小角度方向移动。从表 2 可以看出, 当 Ba^{2+} 掺杂浓度增加时, $I(112)/I(101)$ 的比值在减小, 且当 Ba^{2+} 掺杂浓度为 $x = 0.3$ 时, $I(112)/I(101)$ 的比值最小; 而 $I(112)/I(204)$, $(112)/I(116)$, $I(112)/I(224)$ 的比值随着 Ba^{2+} 掺杂浓度的增加在增加, 且当 Ba^{2+} 掺杂浓度为 $x = 0.3$ 时, $I(112)/I(204)$, $I(112)/I(116)$, $I(112)/I(224)$ 的比值最大。这表明当掺杂 Ba^{2+} 浓度改变时, 基质晶体取向也随之改变, 这必将导致稀土离子周围的晶体场发生变化, 从而为调控稀土离子的激发谱创造了条件。

图 1(b) 是 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 样品经 700, 800, 900 °C 煅烧后归一化的 XRD 图像。从图 1(b) 中可以看出, 不同煅烧温度下制备样品的晶体结构均为四方相, 并且随着煅烧温度升高, XRD 峰相对强度减弱 (各衍射峰积分强度如表 3 所示), 这是因为随着煅烧温度的升高, 更多的 Eu^{3+} 进入晶格, 所以导致基质 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{WO}_4$ 的衍射峰强度降低。

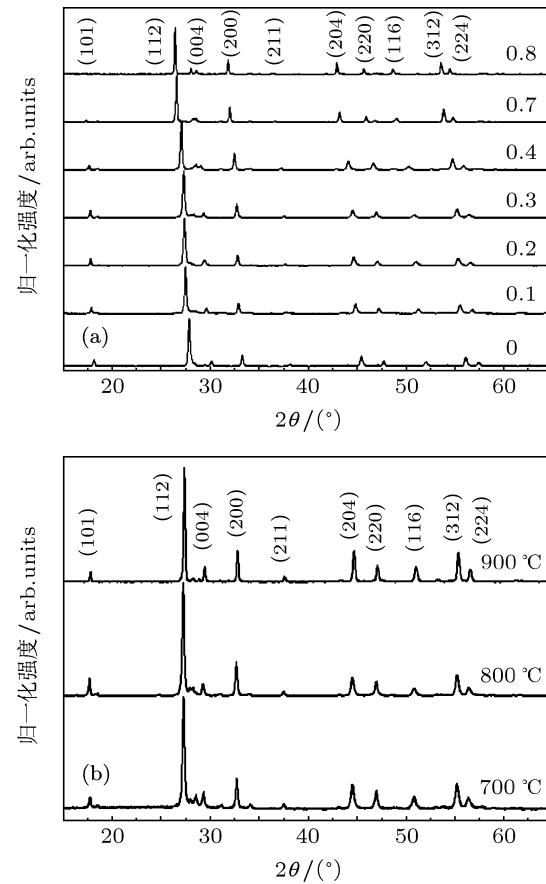


图 1 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 样品 XRD 谱 (a) 煅烧温度为 800 °C 的 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 0.8$) 样品; (b) 煅烧温度不同的 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 样品

此外, 从表 1 中可以看出, 随着 Ba^{2+} 掺杂浓度的增加, 样品的晶格参数也在不断增加, 且在 c 方

向上的增加量比 a, b 的增加量方向要大. 而随着温度的升高, 样品的晶格参数在减小, 且也是在 c 方向

上减小得更快. 由此看出, 随着 Ba^{2+} 浓度的增加, 晶体的对称性发生了改变.

表 1 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 0.8$) 样品的晶格参数

样品	晶格参数 a	晶格参数 c	c/a	样品	晶格参数 a	晶格参数 c	c/a
JCPDS08-0490	5.4168	11.951	2.2063	$x = 0.1$ -800 °C	5.4431	12.0729	2.218
JCPDS85-0588	5.6134	12.72	2.266	$x = 0.2$ -800 °C	5.4613	12.1194	2.2191
$x = 0.3$ -700 °C	5.4625	12.1807	2.2299	$x = 0.4$ -800 °C	5.5058	12.3085	2.2356
$x = 0.3$ -800 °C	5.4619	12.1708	2.2283	$x = 0.7$ -800 °C	5.5918	12.6212	2.2571
$x = 0.3$ -900 °C	5.4504	12.0968	2.2194	$x = 0.8$ -800 °C	5.6193	12.7323	2.2658

表 2 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 0.8$) 样品经 800 °C 煅烧后的 (112) 晶面与其他晶面峰值之比

不同 Ba^{2+} 浓度的样品	$I(112)/I(101)$	$I(112)/I(204)$	$I(112)/I(116)$	$I(112)/I(224)$
$x = 0.1$	7.25	4.66	9.54	11.28
$x = 0.2$	6.37	5.35	11.28	12.90
$x = 0.3$	6.16	5.85	14.98	13.36
$x = 0.4$	9.27	4.98	11.68	10.06
$x = 0.7$	17.96	4.84	10.94	9.53
$x = 0.8$	17.97	4.85	10.95	9.54

表 3 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 样品在不同煅烧温度下 XRD 峰的积分强度

晶面	(101)	(112)	(004)	(200)	(211)	(204)	(220)	(116)	(312)	(224)
700 °C	0.04255	0.32803	0.05851	0.09382	0.03388	0.12852	0.09166	0.07513	0.11128	0.07763
800 °C	0.04221	0.29566	0.0392	0.08833	0.0176	0.09563	0.0631	0.0576	0.10051	0.04679
900 °C	0.02206	0.22816	0.03584	0.06441	0.01741	0.08843	0.0531	0.0556	0.09395	0.04378

3.2 样品的发光特性

3.2.1 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 样品的激发光谱分析

图 2(a) 是监测波长为 613 nm, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 荧光粉在 700, 800, 900 °C 煅烧下的激发光谱. 从图 2(a) 中可以看出, 所制备荧光粉的激发光谱是由一个宽带峰和一系列尖峰构成. 其中 200—300 nm 之间的宽带峰来自基质的吸收, 对应于 Eu-O 和 W-O 的电荷迁移带 (260 和 289 nm). 处于 320—590 nm 尖锐峰来自 Eu^{3+} 的 f-f 吸收, 它们分别对应于 $7F_0-5D_4$, $7F_0-5L_7$, $7F_0-5L_6$, $7F_0-5D_3$,

$7F_0-5D_2$ 和 $7F_0-5D_1$ 跃迁, 其中心位于 395 nm 处的 $7F_0-5L_6$ 和中心位于 464 nm 处的 $7F_0-5D_2$ 的激发峰较强, 因此所制备的荧光粉可以被近紫外光和蓝光有效激发. 同时, 在激发谱中有明显的基质吸收, 表明基质 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 与稀土离子间存在能量传递现象.

图 2(b) 是监测波长为 613 nm, $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 0.8$) 样品经 800 °C 煅烧后的激发光谱. 可以观察到当 Ba^{2+} 的浓度较低 ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) 时, $7F_0-5L_6$ 跃迁和 $7F_0-5D_2$ 跃迁的峰值比均大于 1, 且随着浓度的增加该峰值比逐渐增大. 由表 2 可知, 当 Ba^{2+} 离子掺杂

浓度从 $x = 0.1$ 增加到 $x = 0.3$ 时, 晶体取向随之改变, 其中晶体沿 (101) 面增长较快, 而沿 (204), (116), (224) 面的增长受到抑制, 这表明随着掺杂浓度的增加, 晶体的对称性发生了明显的改变, 致使 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 跃迁和 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 跃迁的峰值比发生了变化, 且 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 跃迁越来越大. 在掺杂浓度较高 ($x = 0.4, 0.7, 0.8$) 时, $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 跃迁和 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 跃迁的峰值比均小于 1. 同样由表 2 可知, 当掺杂浓度增加到 $x = 0.4$ 时, 随着掺杂浓度的进一步增加, 晶体沿 (101) 面增长受到了抑制, 而晶体沿 (204), (116), (224) 面的增长得到了提高, 这表明晶体沿 (101) 面和沿 (204), (116), (224) 面增长取向的改变直接影响晶场的改变, 从而改变了 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 跃迁和 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 跃迁的峰值比. 此外, 我们还可以发现 Eu^{3+} 的 f-f 吸收强度与电荷迁移带强度之比随着 Ba^{2+} 掺杂浓度的增加而增加. 由此可以看出, 通过改变 Ba^{2+} 离子的掺杂浓度, 可以调控 Eu^{3+} 不同能级的激发强度, 从而调控可被 LED 有效激发的波长的强度.

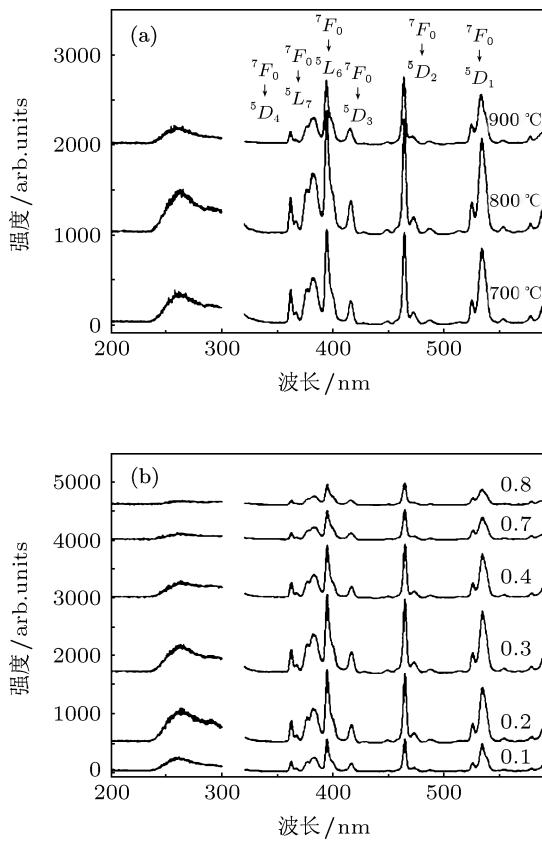


图 2 (a) $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 样品在不同温度煅烧下的激发光谱; (b) $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 0.8$) 在 800 °C 煅烧下样品的激发光谱

3.2.2 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 样品发射光谱分析

图 3 是 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 粉体在 395, 464 nm 光激发下不同煅烧温度的发射谱. 从图 3(a), 3(b) 中可以看到发射光谱分别对应 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 辐射跃迁. 其中位于 590 nm 的较弱的发射峰是 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁, 位于 613 nm 的强且尖锐的发射峰是 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁. 可见, 所制备粉体可被波长为 395, 464 nm 光有效激发. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁强度远大于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J \neq 2$) 的跃迁强度, 说明 Eu^{3+} 在该荧光粉中占据了非对称中心的位置, 且样品具有很高的色纯度. 在 700 °C 时荧光粉中已经有较多的 Eu^{3+} , 发光较强. 随着煅烧温度的升高, 800 °C 时更多的 Eu^{3+} 进入基质中, 发光中心数目增多, 发光进一步增强. 但当煅烧温度继续增高到 900 °C, 虽然进入基质中的 Eu^{3+} 数目更多, 但是由于 Eu^{3+} 离子间的距离变小, 离子间相互作用增强, 发生交叉弛豫, 导致发光减弱 [21]. 事实上表 3 已经表明随着煅烧温度的增加, 会有更多的稀土离子掺杂到基质中. 此外, 我们知

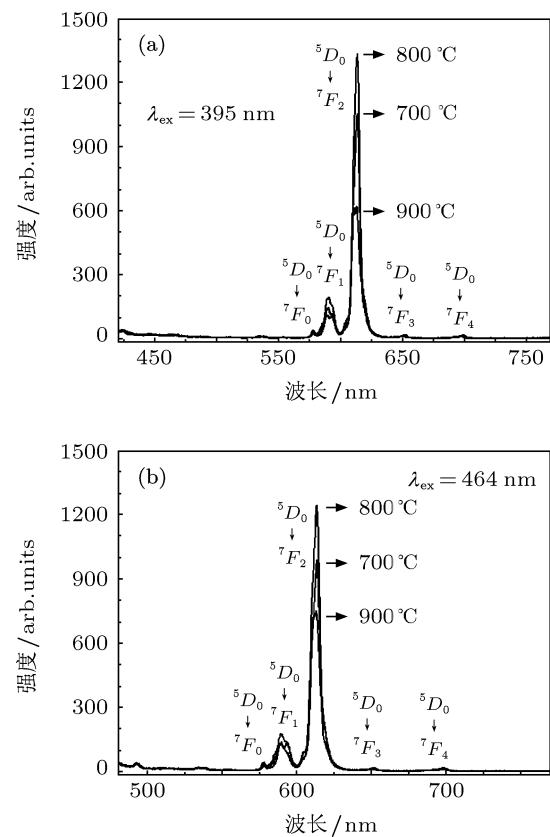


图 3 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 样品在不同煅烧温度下的发射光谱
(a) $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}} = 464 \text{ nm}$

道辐射跃迁速率正比于跃迁强度参数 Ω_j ($J = 2, 4, 6$). 由图 3 可知与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁相比 $^5D_0 \rightarrow ^7F_{4,6}$ 是弱的电偶极跃迁, 强度参数 $\Omega_{4,6}$ 可忽略. 因此, 辐射跃迁速率正比于跃迁强度参数 Ω_2 , 根据图 3 由 $J-O$ 理论计算可知, 当样品的煅烧温度为 800 °C 时, 其跃迁强度参数 Ω_2 最大, 故煅烧温度为 800 °C 时辐射跃迁速率最大.

图 4 是在 395 nm 的光激发下, $\text{SrWO}_4:20\% \text{Eu}^{3+}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 以及 $\text{BaWO}_4:20\% \text{Eu}^{3+}$ 样品经 800 °C 煅烧后的发射光谱. 由图 4 可以看出, 在 Eu^{3+} 掺杂浓度相同的情况下, 样品 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 的发射强度明显强于样品 $\text{SrWO}_4:20\% \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{BaWO}_4:20\% \text{Eu}^{3+}$ 的相应发射强度, 这正是我们预期的结果. 我们知道, 在纯 SrWO_4 (或 BaWO_4) 中, 当一个 Eu^{3+} 取代 Sr^{2+} (或 Ba^{2+}) 时, 其周围近邻仍为 Sr^{2+} (或 Ba^{2+}); 而在固溶体 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{WO}_4$ 中, 当一个 Eu^{3+} 取代 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} 时, 其周围近邻既有 Sr^{2+} 也有 Ba^{2+} , 因而 Eu^{3+} 所处的晶场发生了明显的变化. 同时由群论理论可知 Eu^{3+} 在 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{WO}_4$ 所处位置的对称性要明显低于 Eu^{3+} 在纯 SrWO_4 (或 BaWO_4) 基质中的对称性, 所以使 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 特征发射强度明显增强.

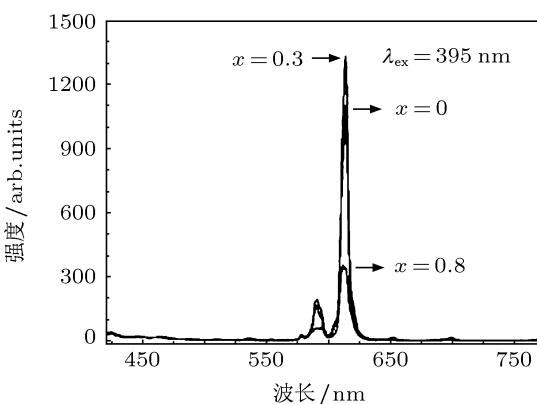


图 4 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ ($x = 0, 0.3, 0.8$) 样品经 800 °C 煅烧后的发射光谱

图 5 是在 395 nm 的光激发下, 经 800 °C 煅烧后 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) 样品的发射光谱. 从图 5 中可以观察到, 随着 Ba^{2+} 含量的增加, 所制备荧光粉的发光强度先增加后减少, 当 $x = 0.3$ 时, 发光强度最大. 原因是由于 Ba^{2+} 浓度的增加, 晶格的对称性降低, 因此发光增强. 当 $x = 0.3$ 时, 晶格对称性最低, 所

以发光最好. 实际上由表 2 可以看出, 当 Ba^{2+} 掺杂浓度为 $x = 0.3$ 时, $I(112)/I(204)$, $I(112)/I(116)$, $I(112)/I(224)$ 的比值与其他浓度的样品相比较为最大值, 而 $I(112)/I(101)$ 的比值与其他浓度的样品相比较为最小值, 说明此时晶格的对称性最低. 另一方面, 从表 1 可知, 随着 Ba^{2+} 含量的增加, 晶格参数 c 与 a 的比值逐渐增大, 且相邻浓度的 c/a 之差以 $x = 0.2$ 和 0.3 之间的 c/a 之差跨度最大, 即 $x = 0.3$ 时晶格畸变最大, 导致对称性最低.

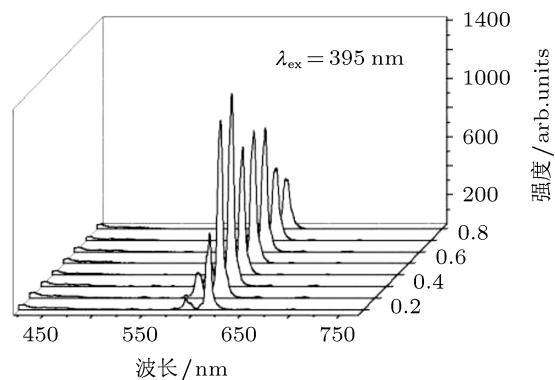


图 5 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) 样品经 800 °C 煅烧后的发射光谱

3.2.3 色坐标

图 6 是 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 粉体在 395, 464 nm 光激发下红光 613 nm 的色坐标. 由图 6 可以看出, 当分别用 395, 464 nm 波长激发时, 其色坐标分别为 $(0.6538, 0.3406)$ 和 $(0.6528, 0.3417)$, 与商用荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu}^{3+}$ 的色坐标 $(0.64, 0.34)$ 相比, 本文制备的红色荧光粉显色指数更好.

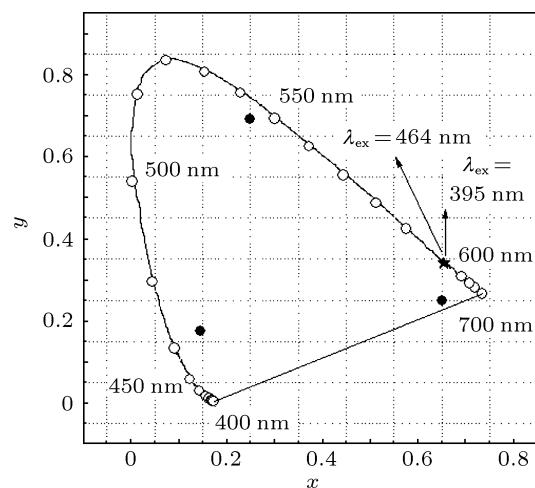


图 6 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 样品的 CIE 色坐标图像

4 结 论

采用化学共沉淀法制备了 $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 红色荧光粉体, XRD 图谱表明样品为体心四方结构。室温下, 样品可被 395 nm 近紫外光和 464 nm 蓝光有效激发, 且发射出的红光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。适量的 Ba^{2+}

取代部分的 Sr^{2+} 提高了 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ 荧光粉的发光强度。不同 Ba^{2+} 的掺杂浓度对样品晶格参数、晶体对称性和发光性能有较大影响, 可以通过调节 Ba^{2+} 的掺杂浓度来调控可被 LED 有效激发的波长。当 Ba^{2+} 的掺入量为 30%, 煅烧温度为 800 °C 时, 制备样品的发光强度达到最大。

-
- [1] Smet P F, Korthout K, van Haecke J E, Poelman D 2007 *Mater. Sci. Eng. B* **146** 264
- [2] Haque M M, Lee H I, Kim D K 2009 *J. Alloys Compd.* **481** 792
- [3] Song Y H, Jia G, Yang M, Huang Y J, You H P, Zhang H J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 091902
- [4] Kwon K H, Im W B, Jang H S, Yoo H S, Jeon D Y 2009 *Inorg. Chem.* **48** 11525
- [5] Liu L H, Xie R J, Hirosaki N, Li Y Q, Takeda T, Zhang C N, Li J G, Sun X D 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 2018
- [6] Chen Y, Wang J, Zhang X G, Zhang G G, Gong M L, Su Q 2010 *Sens. Actuators B* **148** 259
- [7] Yi L H, Zhou L Y, Gong F Z, Lan Y W, Tong Z F, Sun J H 2010 *Mater. Sci. Eng. B* **172** 132
- [8] Kojima Y, Kamei S, Nishimura N 2010 *Mater. Res. Bull.* **45** 121
- [9] Xie R J, Hirosaki N, Li Y Q, Takeda T 2010 *J. Lumin.* **130** 266
- [10] Ju Z H, Wei R P, Ma J X, Pang C R, Liu W S 2010 *J. Alloys Compd.* **507** 133
- [11] Nakamura S, Fasol G 1997 *The Blue Laser Diodes: GaN Based Blue Light Emitters and Lasers* (Berlin: Springer Press) p216
- [12] Guo C F, Huang D X, Su Q 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **130** 189
- [13] Li Y Q, With G D, Hintzen H T 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 515
- [14] Wang Z L, Liang H B, Wang J, Gong M L, Su Q 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 071921
- [15] Zeng Q H, Liang H B, Gong M L, Su Q 2008 *J. Electrochem. Soc.* **155** 730
- [16] Tang A, Zhang D F, Yang L 2012 *Journal of Luminescence* **132** 1489
- [17] Barros B S, Lima A C de, Silva Z R da, Melo D M A, Alves Jr S 2012 *J. Alloys Compd.* **73** 635
- [18] 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]
- [19] 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]
- [20] Zhang Q, Meng Q Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 107804 (in Chinese) [张庆, 孟庆裕 2012 物理学报 **61** 107804]
- [21] Gao Z C, Lee B I, Samuels W D 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2222

Preparation and luminescent properties of $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ red phosphors for white LED*

Mao Jin-Wei Lü Shu-Chen[†] Qu Xiu-Rong He Dong-Li Meng Qing-Yu

(Key Laboratory of Photoelectric Bandgap Materials, Ministry of Education, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

(Received 18 July 2012; revised manuscript received 25 August 2012)

Abstract

$\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ red phosphors with different Ba^{2+} doping concentrations are prepared by the co-precipitation method at different sintering temperatures. We study the influences of the crystal orientation and lattice distortion of the samples on the luminescence property. The results show that the $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$ synthesized by the process has a phase with tetragonal structure and that the red emission $^5D_0-^7F_2$ of Eu^{3+} in the sample can be excited effectively by the near-UV light and blue light. The part of Sr^{2+} replaced with Ba^{2+} leads to the increase in emission intensity of $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$. The doping concentration of Ba^{2+} has a great influence on the crystal parameter, the crystal symmetry and the luminescent property. The optimized doping concentration of Ba^{2+} is found to be 30%.

Keywords: white LED, co-precipitation method, $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_4$, photoluminescence

PACS: 7855Hx, 8560Jb

DOI: 10.7498/aps.62.037803

* Project supported by the Research Foundation of Education Bureau of Heilongjiang Province, China (Grant No. 12511z013) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51002041).

† Corresponding author. E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn