

Eu³⁺ 掺杂 CaMoO₄ 微米荧光粉发光性质的研究

赵聪 孟庆裕 孙文军

Luminescence properties of Eu³⁺ doped CaMoO₄ micron phosphors

Zhao Cong Meng Qing-Yu Sun Wen-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 107803 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.107803

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107803>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型电子俘获型材料 β -Sr₂SiO₄:Eu²⁺, La³⁺ 长余辉和光激励发光性能的研究

Long persistent and photo-stimulated luminescence properties of β -Sr₂SiO₄:Eu²⁺, La³⁺ phosphors

物理学报.2015, 64(1): 017802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017802>

Tm³⁺ 掺杂锗碲酸盐玻璃的近 2 μ m 光谱性质

Spectroscopic properties of $\sim 2 \mu$ m emissions of Tm³⁺-doped germanate-tellurite glasses

物理学报.2014, 63(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247801>

掺 Yb³⁺ 磷硅酸盐微球腔发光特性的探究

Study on luminescent properties of Yb³⁺-doped phosphosilicate microsphere

物理学报.2014, 63(21): 217805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217805>

Ca₂Si(O_{4-x}N_x):Eu²⁺ 绿色荧光粉的制备及其发光性能

Preparation and luminescent properties of Ca₂Si(O_{4-x}N_x):Eu²⁺ green-emitting phosphors

物理学报.2014, 63(19): 197801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197801>

弯曲氧化锌微米线微腔中的回音壁模

Whispering gallery modes in a bent ZnO microwire

物理学报.2014, 63(17): 177802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177802>

Eu³⁺ 掺杂 CaMoO₄ 微米荧光粉发光性质的研究*赵聪 孟庆裕[†] 孙文军

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 光电带隙材料省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150025)

(2014年11月13日收到; 2015年3月12日收到修改稿)

运用化学沉淀的方法合成了不同 Eu³⁺ 掺杂浓度 CaMoO₄ 微米荧光粉样品, 详细研究了样品的光致发光性质. 研究表明: CaMoO₄:Eu 可以被蓝光或近紫外光有效激发, 实现高色纯度的红光发射; 样品的黄昆因子数值数量级为 10⁻², 是一种弱电声耦合材料; 样品中 Eu³⁺ 的跃迁强度参数 (Ω_2) 随着掺杂浓度的提高而增大, 但量子效率却随着掺杂浓度的提高而减小; 通过对样品发光的浓度猝灭曲线的分析, 确定 Eu³⁺ 的理想掺杂浓度为 25%, 并判断出 Eu³⁺ 在 CaMoO₄ 基质中通过交换相互作用实现能量传递. 沉淀法制备的 CaMoO₄:Eu 微米荧光粉具有发光色纯度好, 制备工艺简单, 耗时较少的优点, 是一种性能优异的红色荧光粉材料.

关键词: Eu³⁺, 黄昆因子, 量子效率, 色坐标

PACS: 78.55.-m, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.64.107803

1 引言

由于白炽灯的能量损耗较大、发光效率低等缺点, 正在被新一代照明光源白光发光二极管 (light emitting diode, LED) 所替代. 钼酸盐材料具有良好的光学性质和化学稳定性, 并且钼酸盐和钨酸盐材料中 Eu³⁺ 较强的 4f-4f 跃迁吸收主要位于近紫外区和蓝光区, 并将吸收的蓝光和近紫外光的能量有效转化为红光发射, 有潜力应用于近紫外或蓝光激发的白光 LED 用红光荧光粉, 因此近年来 Eu³⁺ 掺杂的钼酸盐和钨酸盐荧光粉被发光材料研究者们所关注^[1-10]. 在各种钼酸盐材料中白钨矿结构的 CaMoO₄ 具有制备工艺简单、合成成本低等优点, 是一种优良的荧光粉基质材料, 所以 Eu³⁺ 掺杂的 CaMoO₄ 荧光粉发光性质的研究时有报道. Hu 等^[4] 报道了 CaMoO₄:Eu 红色荧光粉, 研究了激活剂浓度的变化对发光的影响; Liu 等^[11] 报道了引入 Na⁺, Li⁺ 等电荷补偿剂能够显著提高 CaMoO₄:Eu 荧光粉的发光性能; Zhang 等^[12] 和 Kang 等^[13] 则分别研究了 Sm³⁺ 和 Bi³⁺ 等敏华离

子对 CaMoO₄:Eu 荧光粉吸收 (激发) 截面的增宽效果. 此外还有一些研究者用通过表面包覆和改善形貌来改善 CaMoO₄:Eu 荧光粉的发光性能^[14,15].

虽然 CaMoO₄:Eu 荧光粉方面的研究十分活跃, 但多数研究集中在如何提高材料的激发效率和发光强度方面, 对材料中发光中心的跃迁强度参数、量子效率、能量传递类型、电子-声子耦合特性等与发光性质密切相关的物理参数和物理性质的研究却很少涉及. 因此, 本文用沉淀法制备了 CaMoO₄:Eu 微米荧光粉, 对其光谱学性质进行了表征; 计算了不同掺杂浓度样品的黄昆因子、Judd-Ofelt (J-O) 参数、量子效率、CIE (Commission International del, Eclairage) 色坐标; 确定了 CaMoO₄:Eu 中 Eu³⁺ 能量传递类型和能量传递临界距离, 对材料的发光性质进行了详细的研究, 给出了一些重要的发光学参数.

2 实验

在诸多的制备方法中, 高温固相法烧结温度高、产物颗粒大、形貌不规则. 溶胶凝胶和水热合

* 国家自然科学基金 (批准号: 51002041)、黑龙江省自然科学基金 (批准号: F201202) 和黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划 (批准号: 1252G032) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: qingyumeng163@163.com

成等软化学方法则存在制备周期长、工艺复杂等缺点, 所以我们采用简单、经济、沉淀产物粒度小、掺杂均匀的沉淀法制备样品^[16-20]. 首先按样品设计浓度把Ca(NO₃)₂和Eu(NO₃)₃按所需比例溶于20 mL去离子水中使Ca²⁺和Eu³⁺总物质量均为5‰ mol. 然后把相应物质量的Na₂MoO₄·2H₂O溶入50 mL去离子水中, 并用NaOH溶液将其pH值调整为10. 将Ca(NO₃)₂和Eu(NO₃)₃混合溶液滴入到Na₂MoO₄溶液中, 同时进行搅拌, 溶液中出现白色烟雾状沉淀. 混合溶液全部滴完后, 持续搅拌40 min使反应完全. 然后通过多次离心和去离子水洗涤, 将沉淀物分离, 放入60 °C干燥箱中烘干5 h. 最后将沉淀产物在马弗炉中用900 °C烧结2 h, 即获得实验所需CaMoO₄:Eu样品. 用以上方法分别制备了掺杂浓度从1%—45%的样品.

实验用化学试剂均为分析纯. 实验中的XRD (X射线衍射) 谱由日本理学公司D/max-2600/pc型X射线衍射仪测得. SEM (扫描电镜) 照片由日本日立公司S-4800扫描电子显微镜(FE-SEM)拍摄. 光致发光光谱由英国爱丁堡公司LFS920荧光光谱仪测得. 荧光衰减曲线的测量中, 样品发射光用法国安道尔公司SR750光栅单色仪分光, 用美国泰克数字示波器进行信号处理, 激发光源为YAG

脉冲激光器的三倍频输出(355 nm).

3 结果与讨论

3.1 样品晶体结构

图1(a)为不同Eu³⁺掺杂浓度CaMoO₄荧光粉XRD图样, 掺杂浓度为5%, 15%, 25%和40%, 从图中可以看出, 样品的晶格为体心四方相的白钨矿结构, 与JCPDS card#851276相一致, 即使在40%的高浓度下仍没有观察到杂峰的存在, 这说明此离子具有较高的发光中心容量. 图1(b)为掺杂浓度为5%, 15%, 25%和40%的112衍射峰进行强度归一后的放大, 从图中可以看出2θ衍射角随Eu³⁺浓度增大向小角度移动(其他衍射峰的位置也具有相同的变化趋势), 即随着Eu³⁺浓度的增加样品晶格参数变大. 这是由于Eu³⁺半径大于Ca²⁺半径, Eu³⁺的引入使样品的晶胞发生了膨胀. 表1给出了不同掺杂浓度样品的XRD中三强峰的位置及通过计算得到的晶格常数和晶胞体积. 图2为Eu³⁺掺杂浓度5%和25%的CaMoO₄荧光粉体的扫描电镜照片. 从图中可以观察到, 粒度比较均匀, 粉体颗粒近似球形, 粒径在4—5 μm.

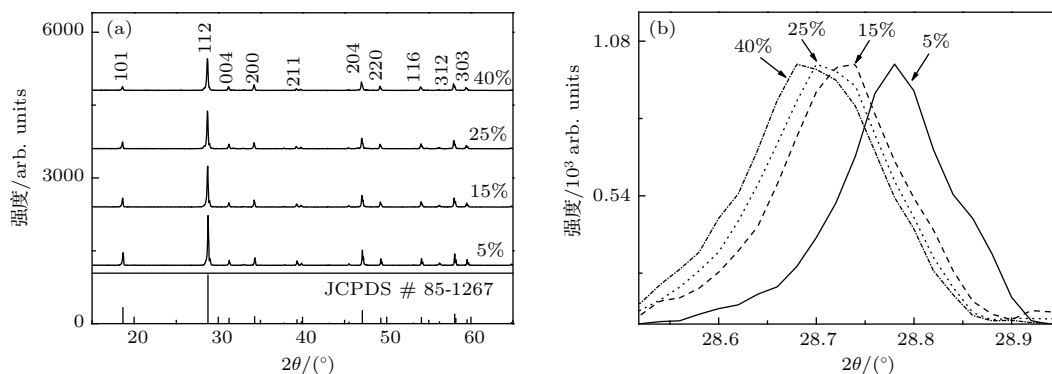


图1 (a) Eu³⁺掺杂浓度为5%, 15%, 25%和40%的CaMoO₄材料的XRD谱; (b) Eu³⁺掺杂浓度为5%, 15%, 25%和40% CaMoO₄材料112衍射峰位偏移图

Fig. 1. (a) XRD spectra of the various concentration Eu³⁺ doped CaMoO₄ phosphors; (b) the 112 diffraction peak position offset of the various concentration Eu³⁺ doped CaMoO₄ phosphors.

表1 Eu³⁺掺杂浓度为5%, 15%, 25%和40% CaMoO₄材料的三强峰位置(2θ)及晶格参数
Table 1. The diffraction peak position and lattice parameter of CaMoO₄ phosphors doped with Eu³⁺ of 5%, 15%, 25% and 40%.

Eu ³⁺ 浓度	101 衍射峰位/(°)	112 衍射峰位/(°)	204 衍射峰位/(°)	a/Å	c/Å	晶胞体积/Å ³
1%	18.70	28.78	47.12	5.2230	11.4178	311.4712
5%	18.64	28.72	47.06	5.2291	11.4450	312.9492
25%	18.62	28.70	47.04	5.2317	11.4468	313.3151
40%	18.62	28.68	47.00	5.2341	11.4533	313.7768

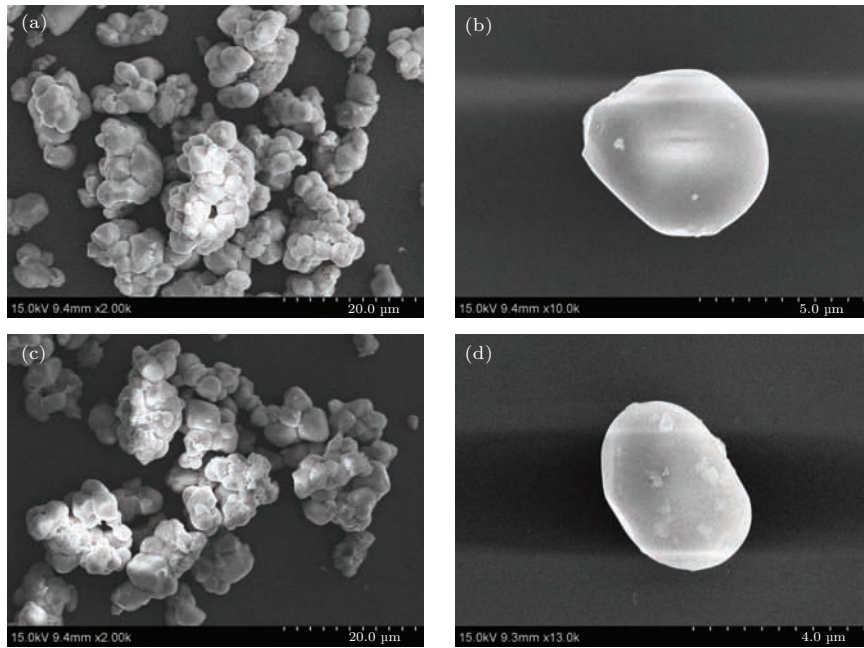


图2 Eu^{3+} 掺杂浓度5%和25%的 CaMoO_4 荧光粉体的扫描电镜照片 (a) 5%大视野总体形貌; (b) 5%单分散的颗粒; (c) 25%大视野总体形貌; (d) 25%单分散的颗粒
 Fig. 2. SEM images of Eu^{3+} doped CaMoO_4 phosphors: (a) and (b) the doping concentration is 5%; (c) and (d) the doping concentration is 25%.

3.2 Eu^{3+} 掺杂的钼酸钙材料的光致发光性质

图3为 Eu^{3+} 掺杂浓度为25%的钼酸盐材料的激发谱, 监测波长为616 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). 激发谱由紫外区的宽带和可见区的窄带组成. O-Eu和O-Mo的电荷迁移带叠组成了宽带部分. Eu^{3+} 的4f-4f跃迁吸收出现的线状峰(350 nm \rightarrow 500 nm)中较强峰出现在394.5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$)和465 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$)处.

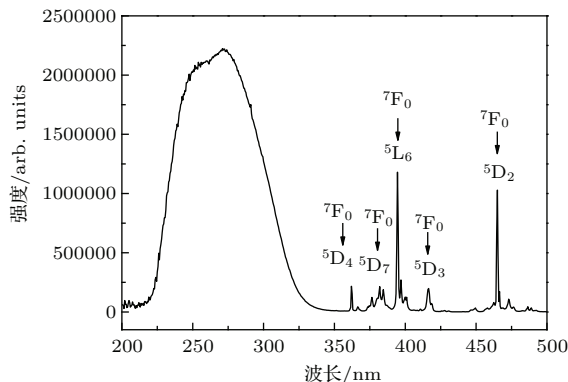


图3 Eu^{3+} 掺杂浓度为25%的钼酸盐材料的激发谱
 Fig. 3. Excitation spectrum for $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ (25%).

图4为 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ 样品中 Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 跃迁的红色发光在394.5 nm激发下的发射光谱.

不同浓度样品的发射光谱中发射谱发射峰形状和位置没有变化. 样品的发光强度随着 Eu^{3+} 浓度的增加而增加, 但浓度达到25%之后, 继续增加 Eu^{3+} 浓度, 发光强度基本不变. 以往钨、钼酸盐掺杂的稀土元素的研究中, 高浓度的 Eu^{3+} 掺杂中, Eu^{3+} 发光的浓度猝灭现象并不明显^[21], 本实验也与以前文献报道的实验现象基本相同. 图5为 Eu^{3+} 掺杂浓度为25%的钼酸钙材料, 激发波长为270 nm, 394.5 nm和465 nm时样品的发射谱. 图中均在616 nm处出现主峰, 并且峰位和谱线形状基本相同.

图6为掺杂浓度为25%的 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ 材料的声子边带光谱(420—470 nm), 显示了 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 的单声子的跃迁过程. 通过观察谱线形状, 确定在428 nm和447 nm存在两个声子边带吸收峰, 分别源于 MoO_4^{2-} 的中心对称和非中心对称震动模式^[22-24], 其对应声子能量分别为 1859 cm^{-1} 和 866 cm^{-1} . 黄昆因子是表征材料内电子声子耦合强度的参数, 可由以下公式得到:

$$\frac{I_{1P}}{I_{ZP}} = \frac{W_1(S, \langle m \rangle)}{W_0(S, \langle m \rangle)} = \begin{cases} S\langle 1+m \rangle & P \geq 0, \\ S\langle m \rangle & P < 0, \end{cases} \quad (1)$$

上式中 I_{1P} 和 I_{ZP} 分别为1声子边线和零声子线的积分强度, S 为黄昆因子^[22]. 通过对图6的观察, 我们知道 Eu^{3+} $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 跃迁(对应零声子线)的声子边带位于零声子线短波一侧, 对应跃迁是产生

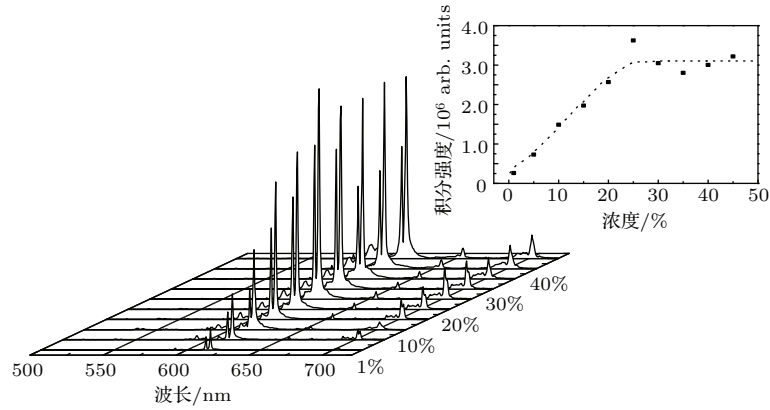


图4 在 394.5 nm 激发下不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 CaMoO_4 荧光粉的发射谱和浓度猝灭曲线
 Fig. 4. Emission spectra of all samples excited by 394.5 nm, insert insets for concentration quenching curve.

声子的过程^[23-25], 所以(1)式中取 $P \geq 0$. 由于在室温下可以近似认为 $\langle 1+m \rangle \approx 1$, 于是黄昆因子可以写成

$$S = \frac{I_{1P}}{I_{ZP}}. \quad (2)$$

通过上式我们计算了不同掺杂浓度样品的黄昆因子, 计算结果为: 0.042(1%), 0.044(5%), 0.056(10%), 0.063(15%), 0.077(20%), 0.081(25%), 0.083(30%), 0.084(35%), 0.086(40%), 0.088(45%). 可以看出, 样品的黄昆因子随着 Eu^{3+} 浓度的增大有逐渐增大的趋势, 并且所有样品黄昆因子的数量级为 10^{-2} , 远小于 1, 这符合三价稀土离子弱的电子声子耦合特性.

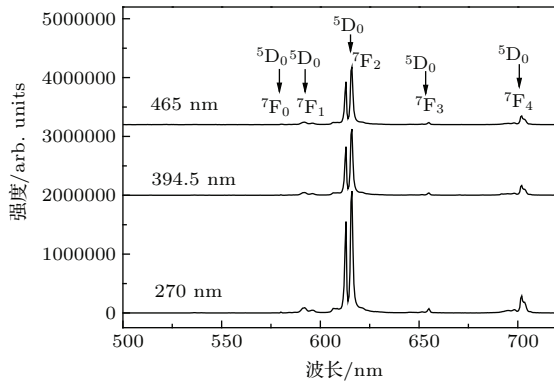


图5 浓度为 25% 的 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ 样品在 270 nm, 394.5 nm 和 465 nm 激发下的发射谱
 Fig. 5. Emission spectra of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ (25%) phosphor excited by 270 nm, 394.5 nm and 465 nm.

根据固体光谱学的相关理论, 发光材料的黄昆因子还可以表示为

$$S = \frac{1}{2} m \omega \Delta^2 / \hbar, \quad (3)$$

式中 Δ 为晶格弛豫, 即发光中心被激发时偏离原位置(基态位置)的量; m 是电子质量, ω 为声子圆频

率; \hbar 为普朗克常数^[22]. 通过观察不同浓度样品的声子边带谱, 我们发现 MoO_4^{2-} 振动的声子能量未发生变化, 此时 S 的变化应由 Δ 的变化引起. 从前面的讨论可知, 随着 Eu^{3+} 浓度的增加样品晶胞发生膨胀, 这有可能使激发态离子与原位置的偏离增大; 另外, Eu^{3+} 浓度的增加所导致的晶体结晶度和微观环境有序性的降低, 晶体场的变化可能会引起发光中心附近局域在外场作用下的极化强度增大(局域环境的极化率与材料的跃迁强度参数同向变化, 后面我们将详细说明跃迁强度参数随掺杂浓度变化的情况), 这也会使晶格弛豫变大. 所以由(3)式可知样品的黄昆因子将随着 Eu^{3+} 浓度的提高而增大.

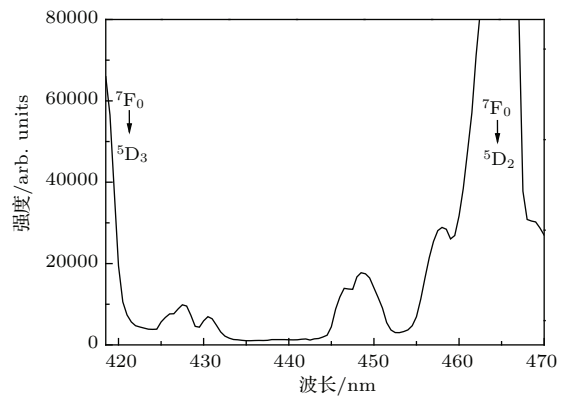


图6 Eu^{3+} 掺杂浓度为 25% 的 CaMoO_4 材料的声子边带谱
 Fig. 6. Phonon sideband spectrum of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ (25%).

3.3 $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0$ 的光学跃迁强度参数 Ω_λ 和能级量子效率 η 的计算

为了研究不同掺杂浓度下 $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0$ 能级的跃迁速率, 我们利用 J-O 理论^[26,27] 计算了不同掺杂浓度的 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ 样品中 Eu^{3+} 的光学跃迁强度

参数和量子效率 η . 在 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 跃迁中, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 是磁偶极跃迁, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4,6}$ 跃迁是电偶极跃迁, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{3,5}$ 跃迁既有电偶极跃迁的成分又有磁偶极跃迁的成分. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 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 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 跃迁发射是来自于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的“ J ”状态混杂 [9,10,28,29]. 表 2 中给出了可见光范围内 CaMoO_4 基质中 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁发光对应的平均能量.

表 2 CaMoO_4 中 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁发光对应的平均能量 (单位为 cm^{-1})
Table 2. The average energy (cm^{-1}) of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ level of Eu^{3+} .

	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
$\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$	17238	16878	16254	15320	14274

由 J-O 理论可知 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁的磁偶极跃迁速率可以表示为

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

式中 k_{md} 为磁偶极跃迁发射光波数、 n 为基质折射率、 h 是普朗克常数、 J' 是跃迁初态的光谱支项、 S_{md} 为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 S_{md} 值与基质无关, 是一个常数. 对于 Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁, 通过文献 [30] 中的数据可以计算出 S_{md} 数值为 $7.83 \times 10^{-42} \text{ esu(c)/cm}^2$. 出于 J-O 理论计算的习惯, 本小节中各参数均采用高斯单位制.

${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$) 的跃迁是电偶极跃迁, 因此辐射跃迁速率可以表示为

$$A_J = \frac{64\pi^4 e^2 k_J^3}{3h(2J' + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \Psi J || U^\lambda || \Psi' J' \rangle^2, \quad (5)$$

其中 e 为电子的电量, k_J 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, $\langle \Psi J || U^\lambda || \Psi' J' \rangle^2$ 为跃迁的约化矩阵元的平方. 表 3 中给出了 Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$) 跃迁约化矩阵元的平方的数值 [9,10].

表 3 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$) 跃迁的约化矩阵元的平方

Table 3. The squared reduced matrix elements of Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$).

	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$
$U^{(2)}$	0.0032	0	0
$U^{(4)}$	0	0.0023	0
$U^{(6)}$	0	0	0.0002

把表 2, 表 3 中数值代入 (5) 式中可得

$$A_J = \frac{64\pi^4 e^2 k_J^3}{3h(2J' + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$$

$$\times \Omega_J \langle \Psi J || U^\lambda || \Psi' J' \rangle^2, \quad (6)$$

所以电偶极和磁偶极跃迁速率之比为

$$\frac{A_J}{A_{\text{md}}} = \frac{e^2 k_J^3}{S_{\text{md}} k_{\text{md}}^3} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \times \Omega_J \langle \Psi J || U^\lambda || \Psi' J' \rangle^2, \quad (7)$$

各能级的跃迁速率与其发射光谱积分强度成正比,

$$\frac{A_J}{A_{\text{md}}} = \frac{\int I_J(k) dk}{\int I_{\text{md}}(k) dk}. \quad (8)$$

所以, 由不同浓度的 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ 材料发射光谱中相应发射峰的积分强度根据 (7) 式可以得到跃迁强度参数 Ω_J . 由于位于红外区的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ 跃迁发射极弱, 我们观察不到这一跃迁的发光, 因此无法计算 Ω_6 的数值, 只计算了 Ω_2 和 Ω_4 .

Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0$ 能级荧光寿命 τ 和辐射跃迁速率 A_R 、无辐射跃迁速率 A_N 的关系为

$$\frac{1}{\tau} = A_R + A_N, \quad (9)$$

其中 A_R 等于每个 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ 跃迁速率之和, 即

$\sum_{J=0,1,2,3,4} A_J$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{5,6}$ 跃迁的红外区发射很弱, 这里可以忽略不计), 将磁偶极跃迁速率 A_{md} 代入 (8) 式中可求出跃迁速率 A_J 和 $\sum_{J=0,1,2,3,4} A_J$. 而 Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0$ 能级量子效率 $\eta = A_R/(A_R + A_N)$, 代入 (9) 式可得

$$\eta = \tau \sum_{J=0,1,2,3,4} A_J. \quad (10)$$

我们测量 355 nm 脉冲激光激发下不同浓度的 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ 材料的 ${}^5\text{D}_0$ 能级的荧光衰减曲线, 并用 e 指数衰减拟合出 τ 值, 把 τ 值代入 (10) 式中便可求得 η . 表 4 给出了不同掺杂浓度的 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ 材料的 Ω_2 , Ω_4 , τ , η 的值.

表4 材料的跃迁强度参数和量子效率

Table 4. The J-O parameters, transition rates, fluorescence lifetime and quantum efficiency of samples with different doping concentration.

浓度/%	$\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{ cm}^2$	A_R/s^{-1}	$A_N + A_R/s^{-1}$	τ/ms	$\eta/\%$
1	12.085	4.681	1211.610	1679.995	0.595	72.120
5	12.428	4.660	1371.501	1973.204	0.507	69.506
10	12.246	4.505	1360.675	2053.262	0.487	66.269
15	12.683	4.558	1378.296	2082.032	0.480	66.200
20	12.887	4.588	1358.354	2091.438	0.478	64.948
25	13.276	4.538	1361.026	2133.880	0.469	63.782
30	13.741	4.601	1360.957	2137.986	0.468	63.656
35	13.465	4.612	1363.505	2149.105	0.465	63.445
40	13.845	4.576	1380.782	2188.327	0.457	63.098
45	14.042	4.596	1393.077	2226.378	0.449	62.571

从表4中的数据可以看出, 样品的量子效率随着Eu³⁺ 掺杂浓度的增加而降低, 浓度超过25%以后, 量子效率下降的速度明显减缓. 这是因为Eu³⁺ 浓度的提高增大了发光中心之间的能量传递速率, 处于激发态的电子能量更易于传递到淬灭中心, 提高了激发态电子的无辐射弛豫速率, 从而令发光能级的量子效率有所下降. 在较高的掺杂浓度时, 样品的结晶度下降, 发光中心所处环境的混乱度增大, 这导致在无辐射弛豫速率增大的同时, 辐射跃迁速率也有所提高, 两者同时增加致使高掺杂浓度样品的量子效率不再有显著降低, 并维持在63%左右.

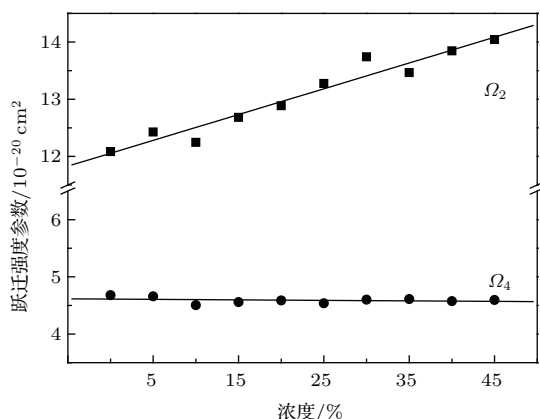


图7 不同浓度的CaMoO₄:Eu纳米材料的跃迁强度参数随Eu³⁺ 浓度变化趋势

Fig. 7. The variation tendency of transition intensity parameters the concentration of Eu³⁺ changed in CaMoO₄:Eu phosphor.

图7为 Ω_2 和 Ω_4 随浓度变化的关系. 从图7中可以看出, 随着Eu³⁺ 掺杂浓度的提高, 跃迁强度

参数 Ω_2 值增大. 这是因为 Ω_2 与发光中心所处环境密切相关, 其数值将随环境混乱程度的增大而增大. 但是样品 Ω_4 的值却在4.6附近振动, 这说明Eu³⁺的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁对环境的敏感程度远高于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁^[9,10].

3.4 能量传递类型的判定和能量传递临界距离的计算

我们判断了Eu³⁺在CaMoO₄荧光粉中的能量传递类型. Huang的早期研究中提出了发光强度与掺杂浓度关系的理论^[31]. 按照Huang的研究结果, 发光的积分强度 I 和掺杂浓度 C 有着如下关系.

$$I \propto a^{(1-s/d)} \Gamma(1+s/d), \quad (11)$$

$$a = C \Gamma(1-d/s) [X_0(1+A/\gamma)]^{d/s}. \quad (12)$$

上式中, γ 是敏化剂的固有跃迁概率, s 是电多极指数. 对于电偶极-电偶极、电偶极-电多极、电多极-电多极交互作用, s 分别为6, 8, 10. 若是 $s=3$, 即为交换相互作用. d 为能量传递的维数(在这里取值为3), A 和 X 为常数, $\Gamma(1+s/d)$ 为 Γ 函数. 从(11)和(12)式可以推导出

$$\log\left(\frac{I}{C}\right) = -\frac{s}{d} \log C + \log f, \quad (13)$$

这里, f 是一个与掺杂浓度无关的量.

图8为CaMoO₄荧光粉中Eu³⁺ $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的 $\log(I/C)-\log(C)$ 关系图. 按照(13)式对发生显著浓度猝灭后的数据进行线性拟合, 得出斜率 $-s/d$ 的值为-1.1(近似为-1), 对应的 $s=3$. 这就意味着在CaMoO₄荧光粉中Eu³⁺间的能量传递主

要为交换相互作用. 根据 Blasse 的报道, 能量传递临界距离 (R_c) 可以表示为

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi CN} \right)^{1/3}, \quad (14)$$

式中, V 是一个晶胞的体积, N 为以为晶胞中可被激活离子替换的阳离子位置数, C 是临界浓度 [32]. 对于四方相的 CaMoO_4 晶体来说, $N = 4$, $V = 313.32 \text{ \AA}^3$. 因此, 利用方程 (14), 可以算出 $R_c = 8.4 \text{ \AA}$. 另外, 由于我们的计算是利用了球形近似模型, 并假设 Eu^{3+} 是均匀分布的, 所以计算结果与实际距离可能会有一定的误差, 但是这一计算结果仍有一定的参考价值.

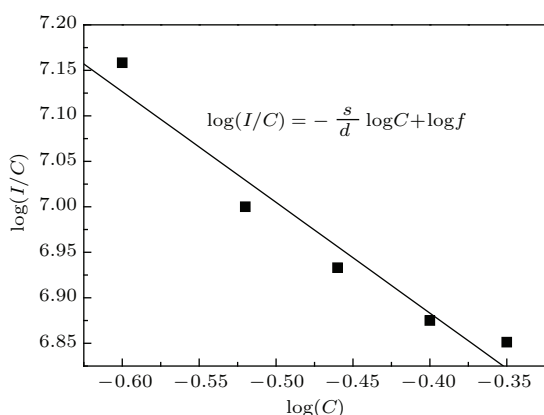


图8 CaMoO_4 荧光粉中 $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ 跃迁的 $\log(I/C)$ - $\log(C)$ 关系图

Fig. 8. The relation of the concentration of Eu^{3+} $\log(C)$ and the $\log(I/C)$ for the $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ transition in CaMoO_4 phosphors.

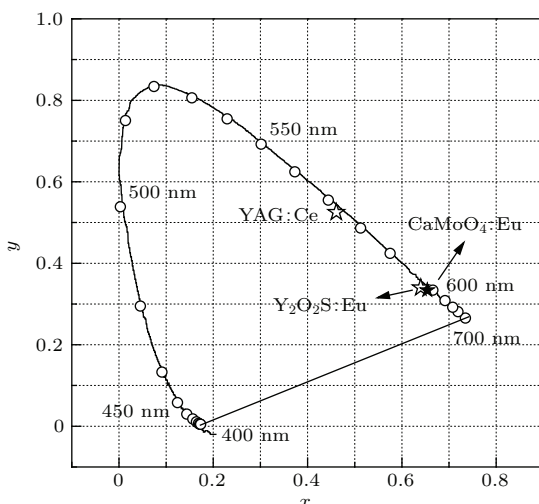


图9 YAG:Ce, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 和 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ (25%) 样品的 CIE 色坐标图像

Fig. 9. CIE chromaticity coordinates of YAG:Ce, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$, and $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ (25%) crystallines.

3.5 色坐标

我们计算了 Eu^{3+} 掺杂浓度的 CaMoO_4 发光材料的 CIE 色坐标值. 掺杂浓度为 25% 的 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ 色坐标值为 (0.654, 0.334), 色纯度略优于 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ (0.64, 0.34) 商品红粉 [24]. 图 7 中标注了 YAG:Ce 黄色荧光粉 (0.461, 0.525), $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 商品红粉和 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ 样品的色坐标值. 经过色坐标值比对可以知道, 本工作制备的钼酸盐体系荧光粉材料可以用于三基色白光 LED 系统的红色荧光粉; 还可与 YGA:Ce 黄色荧光粉共用, 弥补其红光成分不足的缺陷.

4 结 论

通过化学沉淀的方法制备了不同 Eu^{3+} 掺杂浓度 CaMoO_4 荧光粉材料, 并对样品的光致发光性质进行了比较详细的研究. 绘制了 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ 样品中 $\text{Eu}^{3+} (\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2)$ 跃迁的红色发光的浓度淬灭曲线, 发现从发光强度上看最佳掺杂浓度为 25%. 利用不同掺杂浓度样品的声子边带光谱计算出其材料的黄昆因子, 其数值表明该材料的电子声子耦合强度较弱. 计算和分析了样品的 J-O 参数和量子效率, 其结果得表明它们与发光中心的掺杂浓度之间存在着较为明显的依赖关系: 随着掺杂浓度的提高跃迁强度参数 Ω_2 逐渐增大; 量子效率则随之降低, 但浓度达到 25% 后下降趋势减缓, 同浓度淬灭曲线趋势相似. 判断出 CaMoO_4 基质中 Eu^{3+} 之间的能量传递类型为交换相互作用, Eu^{3+} 之间能量传递的临界距离为 8.4 \AA . 本文研究表明 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ 荧光粉的红光发射能够被近紫外光 (394.5 nm) 和蓝光 (465 nm) 有效激发, 具有发光纯度较好、制备工艺简单、耗时较少、成本低的优点. 本文的研究结果对于近紫外激发白光 LED 用红色荧光材料的相关研究将具有一定的参考借鉴价值.

参考文献

- [1] Tian Y, Chen B J, Hua R N, Sun J S, Chen L H, Li X P, Zhang J S, Zheng Y F, Yu T T, Huang L B, Yu H Q 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 053511
- [2] Yan S X, Zhang J H, Zhang X, Lu S Z, Ren X G, Nie Z G, Wang X J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13256
- [3] 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]
- [4] Hu Y S, Zhuang W D, Ye H Q, Wang D H, Zhang S S, Huang X W 2005 *J. Alloys Comps.* **390** 226

- [5] Wang J G, Jing X P, Yan C H, Lin J H, Liao F H 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** 534
- [6] Zhao X X, Wang X J, Chen B J, Meng Q Y, Yan B, Di W H 2007 *Spectrosc. Spect. Anal.* **27** 629 (in Chinese) [赵晓霞, 王晓君, 陈宝玖, 孟庆裕, 颜斌, 狄卫华 2007 光谱学与光谱分析 **27** 629]
- [7] Gao F, Liang L F, Guo C F 2009 *Chin. J. Lumin.* **30** 179 (in Chinese) [高飞, 梁利芳, 郭崇峰 2009 发光学报 **30** 610]
- [8] Zhao X X, Wang X J, Chen B J, Meng Q Y, Di W H, Ren G Z, Yang Y M 2007 *J. Alloys Compd.* **433** 352
- [9] 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, 万唯龙, 孙江亭 2012 物理学报 **61** 107804]
- [10] Sun L N, Meng Q Y, Feng X H, Zuo L, Yu C H, Ma L 2011 *Spectrosc. Spect. Anal.* **31** 3218 (in Chinese) [孙立男, 孟庆裕, 冯晓辉, 左琳, 于臣海, 马丽 2011 光谱学与光谱分析 **31** 3218]
- [11] Liu J, Lian H Z, Shi C S 2007 *Opt. Mater.* **29** 1591
- [12] Jin Y, Zhang J H, Hao Z D, Zhang X, Wang X J 2011 *J. Alloys Compds.* **509** 348
- [13] Kang F W, Hu Y H, Wu H Y, Ju G F, Mu Z F, Li N N 2011 *Journal of Rare Earths* **29** 837
- [14] Anees A A, Parchur A K, Manawwer A, Abdallah A 2014 *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **131** 30
- [15] Wang X F, Peng G H, Li N, Liang Z H, Wang X, Wu J L 2014 *J. Alloys Compds.* **599** 102
- [16] He C, Guan Y F, Yao L Z, Cai W L, Li X G, Yao Z 2003 *Mater. Res. Bull.* **38** 973
- [17] Di W H, Wang X J, Chen B J, Lu S Z, Zhao X X 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 13154
- [18] 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
- [19] Yi J, Qiu J B, Wang Y A, Zhou D C 2014 *Chin. Phys. B* **23** 104224
- [20] Singh N S, Singh S D, Meetei S D 2014 *Chin. Phys. B* **23** 058104
- [21] Zhao X X, Wang X J, Chen B J, Meng Q Y, Yan B, Di W H 2007 *Opt. Mater.* **29** 1680
- [22] Chen B J, Wang H Y, Huang S H 2001 *Chin. J. Lumin.* **22** 253 (in Chinese) [陈宝玖, 王海宇, 黄世华 2001 发光学报 **22** 253]
- [23] Meng Q Y, Liu Z X, Sun W J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 097801 (in Chinese) [孟庆裕, 刘志鑫, 孙文军 2013 物理学报 **62** 097801]
- [24] Tian Y, Qi X H, Wu X W, Hua R N, Chen B J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 10767
- [25] Soga K, Inoue H, Makishima A, Inoue S 1993 *J. Lumin.* **55** 17
- [26] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [27] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [28] Ray S, Pramanik P, Singha A, Roy A 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 094312
- [29] Nishimura G, Kushida T 1988 *Phys. Rev. B* **37** 9075
- [30] Reisfeld R, Greenberg E, Brown R N, Drexhage M G, Jørgensen C K 1983 *Chem. Phys. Lett.* **95** 91
- [31] Huang S H, Lou L R 1990 *Chin. J. Lumin.* **11** 1 (in Chinese) [黄世华, 楼立人 1990 发光学报 **11** 1]
- [32] Blasse G 1986 *J. Solid State Chem.* **62** 207

Luminescence properties of Eu^{3+} doped CaMoO_4 micron phosphors*

Zhao Cong Meng Qing-Yu[†] Sun Wen-Jun

(Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

(Received 13 November 2014; revised manuscript received 12 March 2015)

Abstract

Eu^{3+} doped CaMoO_4 micron phosphors of different concentrations were prepared by chemical precipitation method. The photoluminescence properties were studied in detail. The X-ray diffraction measurements indicate that the samples are scheelite structure, and doping Eu^{3+} enlarge the lattice parameter of host material. The scanning electron microscope images show that the particle morphology is near-spherical and the size is 4–5 μm . The excitation and emission spectra of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ show that $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ can be effectively excited by blue light and near UV-light, and the red light emission of high colour purity can be realized. The electron-phonon coupling properties were also studied. The results indicate that the magnitude of Huang-Rhys factor is 10^{-2} , so the $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ is a weak electron-phonon coupling material. The results also indicate that the Huang-Rhys factor increases with the increase of concentration. It is probably because that increasing the doping concentration enhances the lattice relaxation. The transition intensity parameter Ω_2 of Eu^{3+} enlarges while the concentration is increasing. Because Ω_2 and the luminescent center environment are closely related, the numerical value of Ω_2 enlarges with the increase of degree of environmental disorder. But Ω_4 doesn't have obvious change. It can be explained that the environmental sensitivity level of $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ transition is higher than that of $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_4$ transition. The quantum efficiency of $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0$ energy level decreases with the increase of doping concentration. This can be attributed that the enhancement of Eu^{3+} doping concentration enlarges the energy transfer rate between luminescent centers, so the energy of excited electrons can be transferred to quenching center more easily and then the nonradiative relaxation rate of excited electrons increases. The best doping concentration of Eu^{3+} is 25% by drawing the concentration quenching curve. Furthermore, the energy transfer type of Eu^{3+} in CaMoO_4 host is confirmed to be exchange interaction and the critical distance is calculated to be 8.4 \AA . The chromaticity coordinate of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ phosphors is (0.654, 0.334), so the samples have high colour purity. The study indicates that $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ micron phosphor prepared by chemical precipitation method is a red phosphor material with excellent property.

Keywords: Eu^{3+} , Huang-Rhys factor, quantum efficiency, color coordinate

PACS: 78.55.-m, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.64.107803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51002041), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province of China (Grant No. F201202), and the Foundation for Young Key Scholars of Higher Education Institution of Heilongjiang Province, China (Grant No. 1252G032).

[†] Corresponding author. E-mail: qingyumeng163@163.com