

# $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的微波合成及性能研究

曹 静 王永锋 李 兆

(西安航空学院材料工程学院,西安 710077)

**摘 要** 采用微波加热法合成了白光 LED 用  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉。利用 X 射线衍射仪(XRD)对其荧光粉样品的结构进行表征,通过荧光分光光度计研究了其激发、发射光谱。结果表明:所合成的  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉样品均为白钨矿结构。合成的一系列荧光粉都可被近紫外光(396nm)有效激发,并且其主发射峰位于 617nm 处,归属于发光中心  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁,因而发出红色的光;当选择  $\text{MnO}_2$  为微波吸收剂,微波加热时间为 20min,功率为 590W 时, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉样品的发光强度最佳。

**关键词** 红色荧光粉,钨酸钙,铕,微波加热

## Preparation and property of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor

Cao Jing Wang Yongfeng Li Zhao

(School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xian 710077)

**Abstract**  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor for white LED was synthesized by microwave heating. The structure of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD). The excitation and emission spectra were studied by fluorescence spectrophotometer. The results showed that the samples were scheelite structure. A series of phosphors can be excited by near ultraviolet light (396nm). It was obvious that the main emission peak was located at 617nm and the dipole transition of  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  belonging to the emission center  $\text{Eu}^{3+}$ . It was found that the luminescence intensity of samples could be improved effectively. At the same time, the effects of microwave absorber, microwave heating time and heating power, and the effect of different rare earth doped ions on the structure and luminescence properties of phosphor were studied.

**Key words** red phosphor, calcium tungstate, trivalent europium, microwave synthesis

白光 LED 是指能够发射白光并实现把电能转化成光能的一种发光器件,是半导体晶体内部的电子受到激发从高能级回到低能级的过程,被誉为第四代照明光源<sup>[1-5]</sup>。红色发光材料在白光 LED 中具有非常重要的地位,制备出性能良好的红色发光材料是现阶段研究的重点。传统的硫化物红色发光材料不能满足当前需求,金属硫化物目前研究最多是 ZnS,此类型的发光材料有很强的红光发射,但其缺点是化学性质不稳定<sup>[6-9]</sup>。钨酸盐是一种典型的自激活荧光粉材料,具有很好的发光性能和化学稳定性以及热稳定性,其本征发光谱带很宽,在可见光区域内占据了很大一部分。稀土  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂的钨酸盐( $\text{CaWO}_4$ )荧光粉在 396nm(紫外光)附近处存在激发峰,能够发射出明亮的红色光,成为当前白光 LED 用红色荧光粉研究的热点。目前对于钨酸盐荧光粉材料研究的常用方法为高温固相法,微波加

热合成法作为前沿的材料合成方法,加热时间比传统高温固相法更短;微波加热适用设备简单,操作易行;微波加热法能够实现选择性加热,可根据不同材料选择不同的加热功率,并且使样品的发光性能得到改善。本研究采用微波加热法制备出了  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉,考察不同激活剂浓度、不同微波吸收剂、不同微波加热时间等条件对荧光粉材料发光性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 药品

氧化铕( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )、三氧化钨( $\text{WO}_3$ )、硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、二氧化锰( $\text{MnO}_2$ ),均为分析纯。

### 1.2 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的制备

按照化学计量比取一定量的  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、

基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(17JK0395 和 16JK1397)

作者简介:曹静(1980-),女,副教授,主要研究方向为新型功能材料的制备。

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度分别为 1%、3%、5%、10% 和 15%, wt, 质量分数, 下同) 及助熔剂硼酸置于玛瑙研钵中, 然后在原料混合物中滴入适量的无水乙醇, 研磨 30~45min 后待无水乙醇完全挥发后, 将研磨好的前驱体放入小坩埚中, 其后将小坩埚再放入大坩埚中, 两个坩埚中间放微波吸收剂  $\text{MnO}_2$ , 盖上坩埚盖后置于微波炉中进行加热, 不同功率及不同时间后取出样品。

### 1.3 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的表征

采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, D/Max 2550VB+/PC 型, 日本理学公司) 对  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的物相和结构进行表征, Cu 靶, 电压 40V,  $\kappa\alpha$  ( $\lambda = 0.15418\text{nm}$ ), 扫描范围  $2\theta = 3 \sim 90^\circ$ , 步长  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $0.08^\circ/\text{min}$ ; 采用紫外-可见荧光分光光度计 (UV-Vis, F4600 型, 日本日立公司) 分析  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

分别考察  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度、微波吸收剂种类、微波加热时间和微波加热功率对  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉结构的影响, 结果见图 1。

由图 1(a) 可知, 微波热加法制备出的  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉为体心四方晶格, 属于标准的白钨矿型结构。其衍射峰均与国际标准衍射卡片上的衍射峰基本一致, 并且没有出现其他杂相的衍射峰, 说明得到的一系列  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉是纯相的。 $\text{Eu}^{3+}$  的掺入并没有改变  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的晶体结构, 这是因为  $\text{Eu}^{3+}$  半径和  $\text{Ca}^{2+}$  半径十分接近, 从而取代了  $\text{Ca}^{2+}$  的晶格位置, 并且没有改变整体的晶格结构。

由图 1(b) 可知, 以  $\text{MnO}_2$  为微波吸收剂,  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的衍射峰与标准卡片上所示衍射峰基本一致, 说明反应已经完全的进行, 物相纯度高; 而无微波吸收剂和以碳粉为微波吸收剂时,  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 XRD 谱图中出现了十分明显的杂峰, 通过与标准卡片对比发现, 该杂峰为未反应完全的  $\text{WO}_3$ , 说明反应并没有进行完全, 而且物相不纯, 因此选择  $\text{MnO}_2$  作为微波吸收剂。

由图 1(c) 可知, 微波加热时间为 10 和 15min 时, XRD 谱图上出现了很多杂峰, 说明反应尚未进行完全, 且物相不纯, 该杂峰在较短时间内存在, 为未反应完全的  $\text{WO}_3$ ; 微波加热时间为 20 和 25min 时, XRD 谱图上无明显的杂峰, 其衍射峰与国际标

准卡片较为吻合, 说明反应过程进行彻底, 无杂相生成, 物相纯度高。加热时间为 20min 的  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的衍射峰强于加热时间为 25min 的  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉, 说明其晶粒生长更为完整, 结晶度更高。

由图 1(d) 可知, 在 460W 下, XRD 谱图中观察到了明显的杂峰, 杂峰在较低的微波功率下存在, 为未反应完全的  $\text{WO}_3$ , 说明反应还没进行完全, 物相不纯。而微波加热功率为 590 和 700W 的衍射峰与国际标准卡片基本一致, 说明随着波加热功率的升高, 反应已能够完全进行,  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的结晶程度也没有受到太大的影响。

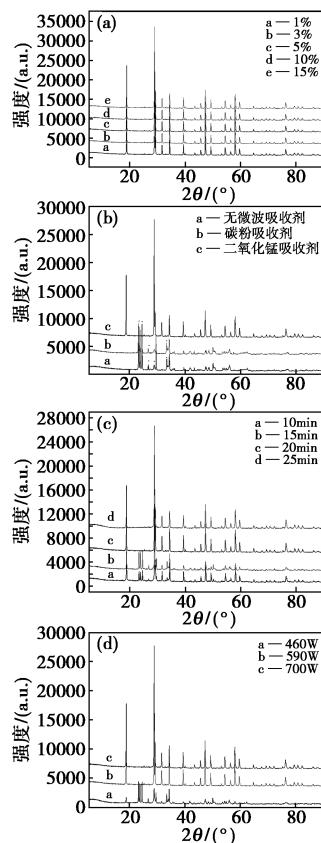


图 1  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 XRD 谱图

[(a)  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度; (b) 微波吸收剂种类; (c) 微波加热时间; (d) 微波加热功率]

由上可知, 以  $\text{Eu}^{3+}$  为激活剂、 $\text{MnO}_2$  为微波吸收剂, 微波加热时间为 20min、微波功率为 590W 时,  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的纯度最佳。

### 2.2 激发/发射光谱分析

图 2 为  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉 ( $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度 5%) 的激发光谱谱图。由图可知,  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的激发主峰位于  $396\text{nm}$  ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_6$ ) 处, 这是由于  $\text{Eu}^{3+}$  发生了 f-f 电子跃迁引起的。 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

荧光粉能被波长为 396nm 的光有效激发而发出很强的红光,可应用于白光 LED 中。

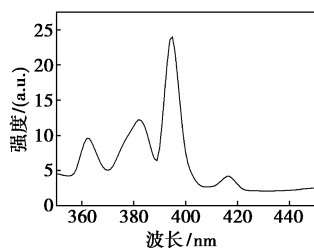


图 2  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的激发光谱图

图 3 为 396nm 激发下不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度下  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射光谱谱图。由图可知,发射光谱为线谱, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉在 592 和 617nm 处有 2 个强发射峰,主峰峰值约为 617nm,比其他发射峰都强,表明其具有较好的单色性<sup>[10]</sup>。其中 592nm 处的发射峰来自于  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  磁偶极跃迁,617nm 处的主发射峰来自于  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁<sup>[11-12]</sup>。比较而言,位于 592nm 处的磁偶极跃迁的强度相对较弱,是由于  $\text{CaWO}_4$  为白钨矿结构,具有较高对称性,理论上  $\text{Eu}^{3+}$  的发光应该是以占据反演对称中心的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  磁偶极跃迁为主的,但是由于  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}$  后引起晶格发生畸变,形成了非反演对称中心,从而产生了以  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁为主的发光<sup>[13]</sup>。

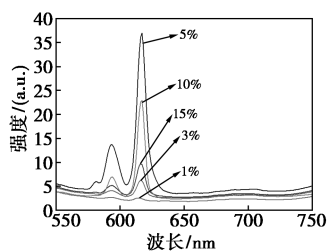


图 3 不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度下  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射光谱谱图

由图还可知, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发光强度随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的提高而升高,这是由于  $\text{Eu}^{3+}$  掺入晶体后形成了发光中心, $\text{Eu}^{3+}$  越多,发光中心也越多,发光强度自然会增大。当  $\text{Eu}^{3+}$  浓度为 5% 时, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发光强度最强,若  $\text{Eu}^{3+}$  浓度继续增大,由于  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度过高会引起浓度猝灭效应<sup>[14]</sup>,导致  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发光强度开始下降。浓度猝灭效应是由无辐射能量传递导致的, $\text{Eu}^{3+}$  之间的无辐射能量传递可能是因为<sup>[15]</sup>:交换相互作用、辐射再吸收作用和电多极-电多极相互作用。 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉中的主发射峰属于

$\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁发射,属于上面提到的电多极相互作用,即随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增加, $\text{Eu}^{3+}$  离子之间的距离不断减小,能量发生转移,导致发光强度下降<sup>[16]</sup>。因此最佳的  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度为 5%。

### 3 结论

采用微波加热法制备了  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉,不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度下的  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉样品均为白钨矿结构,可以被近紫外光(396nm)有效激发。 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射主峰位于 617nm 处左右,发光强度随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增大而增强, $\text{Eu}^{3+}$  的最佳掺杂浓度为 5%;加入微波吸收剂,可以提高荧光粉样品的发光强度, $\text{MnO}_2$  是最佳的微波吸收剂;在加热 20min,功率为 590W 时, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉样品的发光强度最佳。本研究还存在许多不足,在白光 LED 用荧光粉的制备方法、机理分析和形貌表征等方面还需深入探索。

### 参考文献

- [1] 李兆,赵西成,孙强强,等.蓝光转换型白光 LED 用  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  荧光粉改性研究新进展[J].化工新型材料,2014,42(8):34-36.
- [2] Huang S, Wei X T, Chen Y H, et al. Luminescence properties of a single-host phosphor  $\text{Ba}_{1.8-w}\text{Sr}_w\text{Li}_{0.4}\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  for WLED[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(3): 227-230.
- [3] Bandi V R, Grandhe B K, Jang K, et al. Luminescent properties of a new green emitting  $\text{Eu}^{2+}$  doped  $\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$  phosphor for WLED applications[J]. Journal of Luminescence, 2011, 131(11): 2414-2418.
- [4] 张其土,张乐,韩朋德,等.白光 LED 用光转换无机荧光粉[J].化学进展,2011,23(6):1108-1122.
- [5] Jo D S, Linh D T M, Masaki T, et al. Luminescence properties of nanosized  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Ce}^{3+}$  phosphor synthesized by liquid phase precursor method[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(11): 8325-8330.
- [6] 王志军,李盼来,孙明生,等.白光 LEDs 用新型红色荧光粉的研究进展[J].物理通报,2017,36(10):114-115.
- [7] 吴大辉,郭宁,张丽娜,等.白光 LED 用红色荧光粉的最新研究进展[J].机械工程材料,2015,39(9):6-11.
- [8] 李硕,郭宁,梁启蒙,等.白光 LED 用  $\text{Eu}$  掺杂红色荧光粉[J].无机化学学报,2017,33(4):543-549.
- [9] 周观香.  $\text{ZnS}:\text{Cr}$  的制备与可调近中红外发光性能研究[D].广州:华南理工大学,2016.
- [10] 王莉莉.微波辐射法制备钨酸盐稀土发光材料及其性质研究[D].保定:河北大学,2013.
- [11] 郝敏如,李桂芳,贺文文.白光 LED 用  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉的制备及发光性能[J].硅酸盐学报,2013,41(12):1730-1734.

(下转第 114 页)