

Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 掺杂的 Ca(WO₄)_{1-x}(MoO₄)_x:Eu³⁺ 荧光粉的制备及发光性能研究

武 超 李 峰* 范 伟 张 静 孙 杰

(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要 以三氧化钨(WO₃)、三氧化钼(MoO₃)、碳酸钙(CaCO₃)和三氧化二铕(Eu₂O₃)为原料,通过高温固相法制备了 Eu³⁺ 激活的钨钼酸钙 Ca(WO₄)_{1-x}(MoO₄)_x:Eu³⁺ 红色荧光粉,探究固溶成分变化对材料发光特性的影响。在 Eu³⁺ 和 Li⁺ 摩尔分数均为 10% 条件下,钨酸根离子(WO₄²⁻)被不同摩尔分数的钼酸根离子(MoO₄²⁻)替换,Ca²⁺ 被不同摩尔分数的 Mg²⁺ 和 Zn²⁺ 替换。通过 X 射线衍射仪对样品进行结构分析,通过激发光谱和发射光谱对所制样品的发光性能进行研究。结果表明:当焙烧温度为 800℃,(MoO₄)²⁻ 摩尔分数为 25%,Li⁺ 和 Eu³⁺ 摩尔分数均为 10%,Mg²⁺ 摩尔分数为 1% 时,荧光粉的发光强度最好,其激发峰位于~352nm 处,发射峰在~612nm 处;Zn²⁺ 摩尔分数为 3% 时,荧光粉发光强度最好,其激发峰位于~294nm 处,发射峰在~612nm 处。

关键词 高温固相法,钨钼酸盐,红色荧光粉

Preparation and luminescent properties of Mg²⁺ /Zn²⁺ doped Ca(WO₄)_{1-x}(MoO₄)_x:Eu³⁺

Wu Chao Li Feng Fan Wei Zhang Jing Sun Jie

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

Abstract White light-emitting diodes (WLEDs) has been widely research owing to their vast merits of high luminescence efficiency, energy saving, long lifetime and environmentally friendly. In order to obtain high efficiency red phosphor, a Ca(WO₄)_{1-x}(MoO₄)_x:Eu³⁺ solution was made, which was activated by Eu³⁺ cation and to explore how the component changed in solid solution influenced the illuminant properties of the material. The single-phase red phosphor was synthesized via a conventional high-temperature solid-state reaction route using WO₃, MoO₃, CaCO₃ and Eu₂O₃. Based on the precursor, Eu³⁺ and Li⁺ were kept constant as 10% while (WO₄²⁻) were replaced by (MoO₄)²⁻ with different molar percentages. Meanwhile, Ca²⁺ was replaced by different concentrations of Mg²⁺ and Zn²⁺. The structure of the samples was analyzed by XRD, while the luminescent properties of the samples were studied by excitation spectrum and emission spectrum. The result indicated that when the calcination temperature was 800℃, (WO₄²⁻) substitute for (MoO₄)²⁻ molar percentage of 25%, Li⁺ and Eu³⁺ doping concentration of 10%, Mg²⁺ doping concentration of 1%, the luminescence properties of the phosphor was the strongest. Its excitation peak was located at about 352nm, the emission peak was emitted at about 612nm. When doping Zn²⁺ with a concentration of 3% had the strongest luminescence properties, the excitation peak is located at about 294nm, and the emission peak located at about 612nm.

Key words high temperature solid state method, tungsten molybdate, red phosphor

“绿色照明”新概念的提出及全球能源短缺危机,使得发光二极管(LED)在全球照明市场掀起了热潮^[1]。从 1965 年 GE 公司 Nick Holonvak Jr. 制造的商用 LED 红光问世,到 1993 年发射蓝光的

GaN LED 的成功研制^[2-3],再到 1997 年日本日亚化学公司成功制造出世界上第一只商业化白光 LED 以来^[4-5],白光 LED 掀起了照明领域的又一次革命^[6],被认为是第四代照明光源^[7]。白光 LED 灯分

基金项目:国家自然科学基金(51202189);陕西省自然科学基金(2011JQ6005);陕西省教育厅科技研究计划(11JK0825)

作者简介:武超(1993-),男,硕士,研究方向为光电功能材料。

联系人:李峰(1977-),男,博士,副教授,从事光电功能材料研究工作。

为单晶和多晶 2 种。单晶 LED 又分为 2 种: (1) 由蓝光 LED 和黄色荧光粉组合而成, 蓝光 LED 芯片发出蓝光激发黄色荧光粉, 黄色荧光粉受到激发后发出黄光再与蓝光 LED 透射出的蓝光混合得到白光, 这种方法得到的白光显色指数差, 但是相比其他方式制作工艺简单^[8]; (2) 由紫外 LED 与红/绿/蓝三基色荧光粉组合而成, 紫外 LED 发射出近紫外光激发红/绿/蓝三色荧光粉, 红/绿/蓝三色光混合得到白光^[9], 此种方法得到的白光显色指数高, 发光性能好, 缺陷是易老化、重吸收, 得到高功率的 LED 比较困难。多晶 LED 分为 3 种: (1) 由蓝光、绿光、红光 LED 组合而成, 此种方法发光效率和显色指数高, 但与单晶 LED 相比, 颜色不稳定, 商用价值低, 经济效益差^[10]; (2) 由蓝光 LED、黄-绿光 LED 组合得到白光, 发光效率和显色指数高, 成本高, 商用 LED 一般不采用该方法; (3) 由 3 种以上 LED 组合。与单晶 LED 相比, 紫外 LED 和红/绿/蓝三色荧光粉组合得到的多晶白光 LED 最理想^[11-14]。目前蓝色和绿色荧光粉制备技术较成熟, 红色荧光粉制备技术较落后, 其发光效率远低于蓝色和绿色荧光粉^[15]。制备红色荧光粉的基体材料包括硫化物、硅酸盐、钼酸盐、硼酸盐、钨酸盐和钨酸盐^[16-18]。与商用红色荧光粉相比, 钨钼酸盐红色荧光粉制备简单。在波长 380~410nm 范围内, 磷光体匹配近紫外 LED 芯片, 并能有效吸收转移到激活剂中的能量。钨钼酸盐化学稳定性和物理稳定性优异, 基于钨钼酸盐的荧光粉具有高发光效率和高显色指数^[19-21]。为获得高发光效率和优良的色彩品质, 掺杂敏化剂可以提高荧光粉的发光效率、改善其基质晶格的吸收和发射带宽。基于此, 本研究设计合成了掺杂 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 的以 Eu^{3+} 激活的钨钼酸盐红色荧光粉, 并对其发光性能进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸钙($CaCO_3$), 上海市奉贤丰城试剂厂; 三氧化钨(WO_3), 天津市博迪化工有限公司; 三氧化钼(MoO_3), 成都市科龙化工试剂厂; 氧化锌(ZnO), 天津市红岩化学试剂厂; 氧化镁(MgO), 天津市北方天医化学试剂厂; 三氧化二铈(Eu_2O_3), 天津市福晨化学试剂厂; 碳酸锂(Li_2CO_3), 天津永晟精细化工有限公司; 无水乙醇, 天津市富宇精细化工有限公司; 碳酸钠(Na_2CO_3), 成都市科龙化学试剂厂; 碳酸钾(K_2CO_3), 天津市福晨化学试剂厂。上述试剂均

为分析纯。

X 射线衍射仪(XRD, XRD-7000 型), 日本岛津制作所; 荧光光谱仪(F-7000 型), 日本日立公司。

1.2 钨钼酸钙红色荧光粉的制备

将一定化学计量比的 Ca_2CO_3 , WO_3 , MoO_3 和 Eu_2O_3 放入玛瑙研钵中, 加入 2~3 滴无水乙醇, 边滴加边研磨, 将混合均匀的样品放入刚玉坩埚中, 在箱式电阻炉中于 400℃ 先预烧 1h, 然后于 800℃ 煅烧 4h, 冷却至室温, 得到钨钼酸钙红色荧光粉 $Ca(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ (x 为 MoO_4^{2-} 离子含量, $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.00$)。通过掺杂 Mg^{2+} , Zn^{2+} 得到一系列化学计量比不同的以 Eu^{3+} 激活的钨钼酸钙红色荧光粉 $Ca(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x:Eu^{3+}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.00$)。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪分析样品物相。测试条件: 空气气氛, 铜靶, 电压 40kV、电流 40mA, 扫描速度 2rad/min、扫描范围 10~80°, 扫描模式为连续扫描。

采用荧光光谱仪分析样品的发射光谱和激发光谱, 使用 450W 稳态氙灯作为激发光源, 波长范围 185~1700nm, 波长分辨率为 0.1nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$Ca(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ 及钨钼摩尔比不同的 $Ca(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x:yEu^{3+}$ (y 为 Eu^{3+} 含量) 的 XRD 谱图见图 1。由图可以看出: MoO_4^{2-} 摩尔分数为 0, 25%, 50%, 75%, 100% 时, $Ca(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$

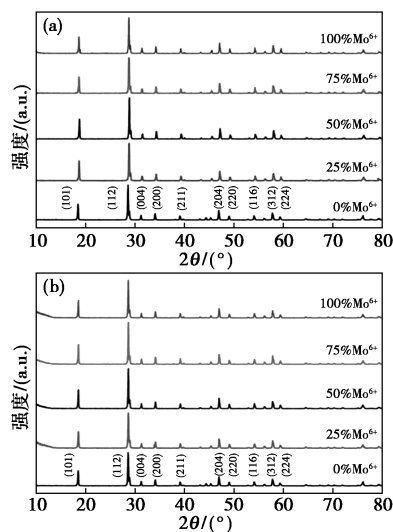


图 1 $Ca(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ (a) 及钨钼摩尔比不同的 $Ca(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x:yEu^{3+}$ (b) 的 XRD 谱图

和 $\text{Ca}(\text{WO}_4)_{1-x}(\text{MoO}_4)_x:y\text{Eu}^{3+}$ 并没有出现杂质峰。两者的主衍射峰均位于衍射角 $2\theta=28.58^\circ$ 处,与标准 PDF(X 射线衍射标准卡片)卡片对比可知,主衍射峰对应的晶面为 (112) 晶面,说明掺杂 Eu^{3+} 和不掺杂 Eu^{3+} 以及化学计量比不同的 WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} 的钨钼酸钙荧光粉,其晶体结构并无变化,都是四面体的白钨矿结构,所制备的样品没有杂峰,又因为 W^{6+} 和 Mo^{6+} 的离子半径大小相近,所以很容易形成钨钼酸钙红色荧光粉。

图 2(a) 为 Mg^{2+} 掺杂量(摩尔分数,下同)不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图及主衍射峰的局部放大图。图 2

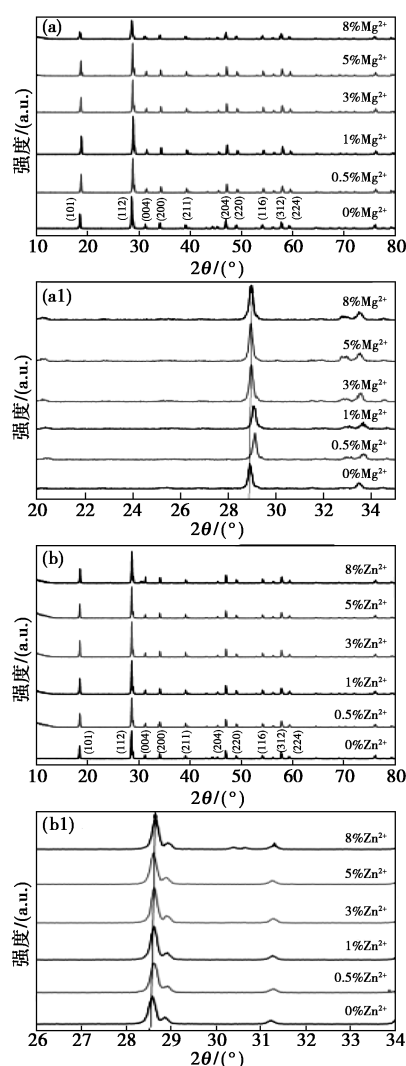


图 2 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 XRD 谱图及主衍射峰的局部放大图

[(a) $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图; (a1) $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 主衍射峰的局部放大图; (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图; (b1) $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 主衍射峰的局部放大图]

(b) 为 Zn^{2+} 掺杂量(摩尔分数,下同)不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图及主衍射峰的局部放大图。从图可以看出:除所有样品衍射峰的位置略微向右偏移之外,谱图中没有出现杂质峰;样品主衍射峰位于衍射角 $2\theta=28.58^\circ$ 附近。由此可知,制备的样品没有杂质,晶型好,物相单一, Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 完全掺入基质晶格中, Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 没有明显改变基质晶格的结构,形成了良好的固溶体。从 2 个样品主衍射峰的局部放大图中可以明显看出,随着 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 掺杂量的增加,衍射峰规律性地向右移动。原因是 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的半径比 Ca^{2+} 的半径小 (Mg^{2+} 半径 = 0.072nm , Zn^{2+} 半径 = 0.074nm , Ca^{2+} 半径 = 0.1nm), Ca^{2+} 被 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 替换导致晶胞体积略微收缩,使得晶面间距缩小。根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ [d 为平面间距, nm ; λ 为入射波长, nm ; θ 为入射光与晶面间的夹角, $(^\circ)$; n 为反射级数,无量纲], 可知 d 越小, θ 越大, 所以晶面间距缩小, 使得 θ 变大, 衍射峰略微地向右移动。

2.2 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂对钨钼酸钙红色荧光粉晶格常数及晶胞体积的影响

图 3 为 Mg^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的晶格常数变化图及晶胞体积变化图。从图可以看出,随着 Mg^{2+} 掺杂量的增加,样品的晶格常数逐渐减小,晶胞体积呈逐渐递减趋势。原因是 Mg^{2+} 的半径比 Ca^{2+} 的半径小, Mg^{2+} 进入 Ca^{2+} 晶格使 Ca^{2+} 晶格体积收缩,造成晶胞参数和晶胞体积随着 Mg^{2+} 掺杂量的增加而减小。

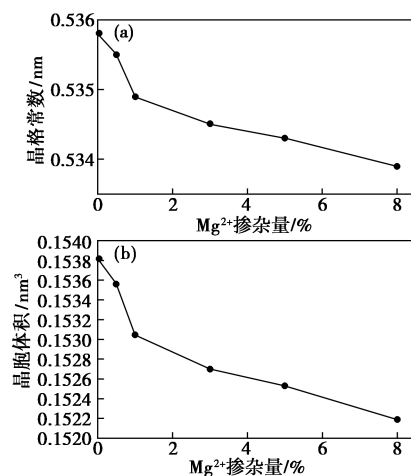


图 3 Mg^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的晶格常数变化图(a)及晶胞体积变化图(b)

图 4 为 Zn^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的晶格常数变化图及晶胞体积变化图。从图可以看出,随着 Zn^{2+} 掺杂量的增加,样品的晶格常数逐渐减小,晶胞体积呈逐渐递减趋势。原因是 Zn^{2+} 的半径比 Ca^{2+} 的半径小, Zn^{2+} 进入 Ca^{2+} 晶格使晶格体积发生明显变化,造成晶胞参数和晶胞体积随 Zn^{2+} 掺杂量的增加而减小。

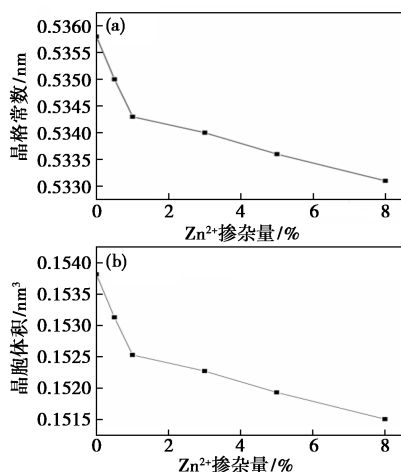


图 4 Zn^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的晶格常数变化图(a)及晶胞体积变化图(b)

2.3 激发光谱及发射光谱分析

在 Li^+ 和 Eu^{3+} 掺杂量均为 10% (摩尔分数,下同)、激发波长为 612nm 条件下测试的 Mg^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{0.8-x}\text{Mg}_x\text{Li}_{0.1}(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱图见图 5。由图可以看出:所有样品的激发光谱主要由位于 260~325nm 和 325~380nm 的宽带谱组成,并且所有样品激发峰的位置和峰型都非常相似,只是相对强度有所不同;在波长 294nm 附近、 Mg^{2+} 掺杂量为 0% 时,激发峰的强度最高;在波长 352nm 附近、 Mg^{2+} 掺杂量为 1% 时,激发峰的强度最高。原因是

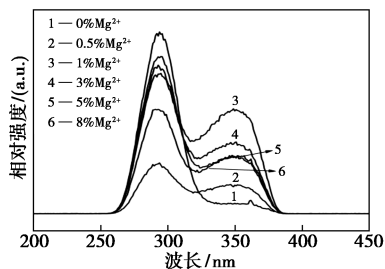


图 5 Mg^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{0.8-x}\text{Mg}_x\text{Li}_{0.1}(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱图 ($x=0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$)

Mg^{2+} 的半径比 Ca^{2+} 的半径小 (Mg^{2+} 半径 = 0.072nm, Ca^{2+} 半径 = 0.1nm), Mg^{2+} 的掺杂导致晶体结构发生畸变,晶胞体积收缩,从而在 352nm 附近更有利于 Eu^{3+} 的激发。因此在波长 325~380nm 处出现一个新的宽带谱,且 Mg^{2+} 掺杂量为 1% 时,激发峰的强度最大。

在 Li^+ 和 Eu^{3+} 掺杂量均为 10%、激发波长为 612nm 条件下测试的 Zn^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{0.8-x}\text{Zn}_x\text{Li}_{0.1}(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱图见图 6。从图可以看出,所有样品的激发光谱主要由位于 260~325nm 的一系列宽带谱组成,并且所有样品激发峰的位置和峰型都非常相似,只是强度有所不同;当 Zn^{2+} 掺杂量为 3% 时,激发峰的强度最强,更有利于 Eu^{3+} 的激发,所以 Zn^{2+} 掺杂量为 3% 时能够明显改善荧光粉的发光性能。

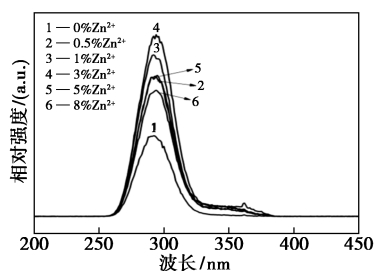


图 6 Zn^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{0.8-x}\text{Zn}_x\text{Li}_{0.1}(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱图 ($x=0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$)

在激发波长为 362nm, 钨钼摩尔比为 1:1、3:1、1:3 条件下, Eu^{3+} 掺杂的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}(\text{WO}_4)_{1-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱图见图 7。由图可以看出:钨钼摩尔比不同的 Eu^{3+} 掺杂的钨钼酸钙红色荧光粉发射光谱基本相似,均为 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁发射;但钨钼摩尔比为 3:1 的 Eu^{3+} 掺杂的钨钼酸钙红色荧光粉发射强度最强,发光性能最好。钨钼酸钙红色荧光粉的主发射峰在 615nm 左右, 585~600nm 间的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁及 570~580nm 间的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 跃迁比 615nm 左右的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁弱,因此可以得到较强的红色发射。由于 Eu^{3+} 掺入晶格的非反演对称中心,因此 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁属于电偶极跃迁, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 受局域电场的影响,对 Eu^{3+} 周围的对称性非常敏感,对磁偶极跃迁是禁戒的,并且发射出波长 615nm 的红色光。又因为 Eu^{3+} 掺入晶格的反演对称中心,所以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=0, 1$) 跃迁属于磁偶极跃迁, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 基本不随 Eu^{3+} 周围晶体场的强度变化而变化,此时对电偶极跃迁

是禁戒的,并发射出波长 575nm 和 592nm 左右的橙红光。综上所述,钨钼摩尔比为 3:1 时, Eu^{3+} 掺杂的钨钼酸钙红色荧光粉发射强度最大,发光性能最好。

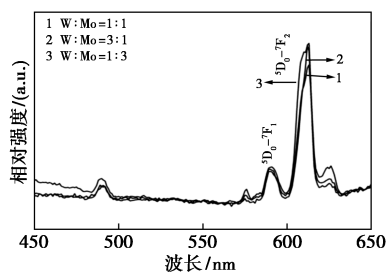


图 7 钨钼摩尔比不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}(\text{WO}_4)_{1-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱图 ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.00; y=0.1$)

在 Li^+ 和 Eu^{3+} 掺杂量均为 10%、激发波长为 294nm 条件下测试的 Mg^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{0.8-x}\text{Mg}_x\text{Li}_{0.1}(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱图及其局部放大光谱图见图 8。从图可以看出:样品的发射光谱主要由位于 585~615nm 的 5 个峰组成,并且 611~616nm 处 Eu^{3+} 的电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 的发射强度最强,发射出波长 612nm 的红色光。原因是 Eu^{3+} 处于偏离反演对称中心格位,也就是说 Eu^{3+} 进入晶格当中取代了部分 Ca^{2+} ,使得晶体结构发生畸变,导致晶体场的宇称选择定则放宽,并且样品的发光强度随着 Eu^{3+} 周围晶体场畸变程度的增大而增大, f-f 的禁戒

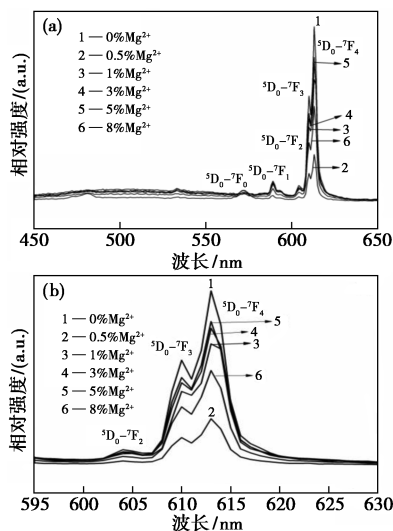


图 8 Li^+ 和 Eu^{3+} 掺杂量均为 10%、激发波长为 294nm 条件下测试的 Mg^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{0.8-x}\text{Mg}_x\text{Li}_{0.1}(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱图 ($x=0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$) (a) 及其局部放大光谱图 (b)

跃迁被部分解除,因此出现了 Eu^{3+} 的电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 。此外,在波长 572nm、589nm、604nm 和 610nm 处有 4 个相对较弱的发射峰,并发射出波长约 580nm 的橙红光,说明所制荧光粉具有强的红光发射。由图还可以看出,未掺杂 Mg^{2+} 的钨钼酸钙红色荧光粉在激发波长为 294nm 时发射强度最大,说明 Mg^{2+} 掺杂对钨钼酸钙红色荧光粉的发射强度没有影响。

在 Li^+ 和 Eu^{3+} 掺杂量均为 10%、激发波长为 352nm 条件下测试的 Mg^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{0.8-x}\text{Mg}_x\text{Li}_{0.1}(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱图见图 9。从图可以看出:所有样品的发射光谱主要由位于 575~580nm、580~600nm 和 600~625nm 的一系列尖峰线状谱组成,最强峰位于 612nm 附近,575~580nm 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 跃迁和 580~600nm 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁都比较弱,所以在 612nm 附近可以得到强的红光发射。根据电偶极和磁偶极的选择定则,波长 600~625nm 处的 Eu^{3+} 跃迁属于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁;在 575~600nm 附近,其余较弱峰的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 为磁偶极跃迁。原因是当 Eu^{3+} 没有处于基质晶格的非反演对称中心格位时,其 $4f_6$ 组态中混入了相反宇称的 ^5d 和 ^5g 组态和不均匀的晶体场,导致晶体场的宇称选择定则放宽, f-f 的禁戒跃迁被部分解除,因此出现了 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁,发射出波长 612nm 的红色光。当 Eu^{3+} 位于基质晶格的反演对称中心格位时,将会出现 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁,并发射出波长 580nm 左右的橙红光。此外,由图还可以看出 Mg^{2+} 掺杂量为 1% 时,钨钼酸钙红色荧光粉的发射强度最强,因此可知激发波长为 352nm 时掺杂 Eu^{3+} 的发射峰最强,当 Mg^{2+} 掺杂量为 1% 时,样品的发光性能最好。

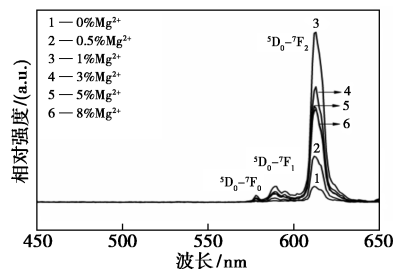


图 9 在 Li^+ 和 Eu^{3+} 掺杂量均为 10%、激发波长为 352nm 条件下测试的 Mg^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{0.8-x}\text{Mg}_x\text{Li}_{0.1}(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25}:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱图 ($x=0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$)

在 Li^+ 和 Eu^{3+} 掺杂量均为 10%、激发波长为

294nm 条件下测试的 Zn^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{0.8-x}\text{Zn}_x\text{Li}_{0.1}(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25} : 0.1 \text{Eu}^{3+}$ 发射光谱图及其局部放大光谱图见图 10。从图可以看出:所有样品的发射光谱主要由位于 475~486nm、570~578nm、588~590nm、603~606nm、606~612nm 和 612~618nm 的一系列线状谱组成。最强峰位于 613nm 附近,其余的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=0,1,2,3,4$) 跃迁比最强峰 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁弱得多,因此可以得到较强的红色发射。依据选择定则, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=0,1,2,3,4$) 间的 Eu^{3+} 跃迁属于磁偶极跃迁,此时对电偶极跃迁是禁戒的。原因是 Eu^{3+} 位于晶格的反演对称中心,所以出现了 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=0,1,2,3,4$) 间的磁偶极跃迁,发射出橙红光。 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 间的 Eu^{3+} 跃迁属于电偶极跃迁,此时对磁偶极跃迁是禁戒的。原因是 Eu^{3+} 处于晶格的非反演对称中心,其 $4f_6$ 组态中混入了相反宇称的 $5d$ 和 $5g$ 组态和不均匀的晶体场,导致晶体场的宇称选择定则放宽, $f-f$ 的禁戒跃迁被部分解除,因此出现了 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 的电偶极跃迁,发射出波长为 612nm 的红色光。此外,由图还可以看出, Zn^{2+} 掺杂量不同时,发射强度也不同;当 Zn^{2+} 掺杂量为 3% 时,发射强度最大,样品的荧光性能最好。

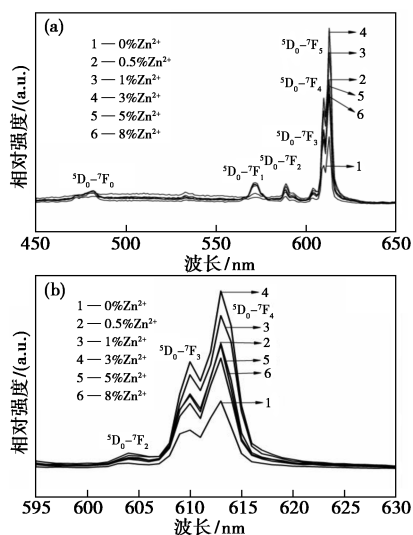


图 10 在 Li^+ 和 Eu^{3+} 掺杂量均为 10%、激发波长为 294nm 条件下测试的 Zn^{2+} 掺杂量不同的钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}_{0.8-x}\text{Zn}_x\text{Li}_{0.1}(\text{WO}_4)_{0.75}(\text{MoO}_4)_{0.25} : 0.1 \text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱图($x=0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$) (a) 及其局部放大光谱图(b)

3 结论

采用高温固相法制备钨钼酸钙红色荧光粉 $\text{Ca}(\text{WO}_4)_{1-x}(\text{MoO}_4)_x : \text{Eu}^{3+}$, 通过改变钨钼摩尔

比、掺杂摩尔分数不同的 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 这 3 种方法改变 $\text{Ca}(\text{WO}_4)_{1-x}(\text{MoO}_4)_x : \text{Eu}^{3+}$ 的发光性能。结果表明:钨钼摩尔比和掺杂不同摩尔分数的 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 对样品的晶体结构没有影响,样品仍为四面体的白钨矿结构,且钨钼摩尔比为 3:1 时,样品的发射峰强度最高; Mg^{2+} 掺杂量为 1%、发射峰波长为 352nm 时,发光强度最大; Zn^{2+} 掺杂量为 3%、发射峰波长为 294nm 时,发光强度最大。

参考文献

- [1] 周志萍.白光 LED 灯用红色荧光粉的制备和性能研究[J].华南农业大学学报,2016,4(7):11.
- [2] Yan B, Su X Q. In situ chemical coprecipitation composition of hybrid precursors to synthesize $\text{YPO}_4\text{V}_{1-x}\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ micron crystalline phosphors[J]. Materials Science and Engineering: B, 2015, 116(2):196-201.
- [3] 庄李强, 辛浩, 黄月霞, 等. WO_4^{2-} 掺杂 $\text{SrMoO}_4 : \text{Eu}, \text{Li}$ 红色荧光粉的制备与发光性能研究[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(6): 650-656.
- [4] Ayyappan S, Gopalan R S, Subbanna G N, et al. Nanoparticles of Ag, Au, Pd, and Cu produced by alcohol reduction of the salts[J]. Journal of Materials Research, 1997, 12(2): 398-401.
- [5] Nakamura S, Fasol G. The blue laser diode: InGaAsN based light emitters and lasers[J]. Journal of luminescence, 2016, 2(4): 10.
- [6] 吴作贵, 张旭东, 何文. 白光 LED 用 $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ 荧光粉制备技术的研究进展[J]. 山东陶瓷, 2007, 30(1): 28-30.
- [7] Jang H S, Im W B, Lee D C. Enhancement of red spectral emission intensity of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs [J]. Journal of luminescence, 2016, 126(2): 371-377.
- [8] 刘霖, 李万万, 孙康. 白光 LED 及其涂敷用荧光粉的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(8): 116-120.
- [9] 徐修冬, 许贵真, 吴占超. 白色发光二极管用荧光粉研究进展 (I)—蓝光或近紫外光发射半导体芯片激发的荧光粉[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2007, 46(5): 124-128.
- [10] 印琰, 杨宝东, 朱月华. 白光 LED 用荧光粉的发展现状[J]. 中国照明电器, 2009, 3(6): 10.
- [11] Tang T P, Yang M R, Chen H S. Photoluminescence of $\text{ZnS} : \text{Sm}$ phosphor prepared in a reductive atmosphere[J]. Ceram Int, 2000, 26(2): 153-158.
- [12] Dhobale A R, Mohapatra M, Natarajan V. Synthesis and photoluminescence investigations of the white light emitting phosphor, vanadate garnet, $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ co-doped with Dy and Sm[J]. J Lumin, 2015, 132(2): 293-298.
- [13] Lee G H, Kang S. Solid-solution red phosphors for white

- LEDs[J]. J. Lumin., 2011, 131(12): 2582-2588.
- [14] 关丽, 苗英会, 金利涛, 等. $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的制备及发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(5): 779-782.
- [15] 李可, 沈常宇, 沈天祺. 白光 LED 用 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} 蓝绿荧光粉[J]. 中国计量学院报, 2011, 22(1): 22-25.
- [16] Liu J, Lian H, Shi C. Improved optical photoluminescence by charge compensation in the phosphor system $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ [J]. Optical Materials, 2007, 29(12): 1591-1594.
- [17] Shi S, Gao J, Zhou J. Effects of charge compensation on the luminescence behavior of Eu^{3+} activated CaWO_4 phosphor[J]. Optical Materials, 2008, 30(10): 1616-1620.
- [18] Zeng Q, He P, Liang H. Luminescence of Eu^{3+} -activated tetra-molybdate red phosphors and their application in near-UV in GaN-based LEDs [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 118(1): 76-80.
- [19] Setlur A A. Sensitizing Eu^{3+} with Ce^{3+} and Tb^{3+} to make narrow-line red phosphors for light emitting diodes[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2012, 15(6): 25-27.
- [20] Thangaraju D, Durairajan A, Balaji D, et al. Novel $\text{KGd}_{1-(x+y)}\text{Eu}_x\text{Bi}_y(\text{W}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_4)_2$ nanocrystalline red phosphors for tri-color white LEDs[J]. Journal of Luminescence, 2015, 134(3): 244-250.
- [21] Lei J, Yu Y, Li L, et al. Synthesis of $\text{LiEu}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{MoO}_4)_2$ red phosphors by sol-gel method and their luminescent properties [J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(4): 330-334.
- 收稿日期: 2018-05-31
修稿日期: 2019-07-09

=====

(上接第 82 页)

- [8] 杨金水, 李娟, 魏凯耀. 石英/双酚 E 型氰酸酯复合材料的制备与性能[J]. 国防科技大学学报, 2016, 38(1): 26-33.
- [9] 周琪, 钟永辉, 陈星, 等. 石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2014, 34(2): 255-262.
- [10] Prokopec R, Humer K, Maix R K, et al. Characterization of advanced cyanate ester/epoxy insulation systems before and after reactor irradiation[J]. Fusion Engineering and Design, 2010, 85(2): 227-233.
- [11] 朱婷, 胡德安, 王毅刚. PMMA 材料裂纹动态扩展及止裂研究[J]. 应用力学学报, 2017, 34(2): 230-238.
- [12] 管公顺, 王少恒, 成方圆. 不同加载应变率下有机玻璃的压缩破坏与力学行为[J]. 航空材料学报, 2012, 32(6): 96-101.
- [13] 祝保林. 钕掺杂二氧化钛/氰酸酯基复合材料的研究 II: 固化动力学、静态、动态力学性能与耐热性能测试[J]. 热固性树脂, 2015, 30(1): 5-12.
- [14] Bowden F P, Talbot D. Friction and lubrication of solids[M]. Beijing: China Machine Press, 1982 (in Chinese).
- [15] 祝保林. 钕掺杂二氧化钛/氰酸酯树脂基复合材料的研究 III: 耐热、摩擦与介电性能测试[J]. 热固性树脂, 2016, 31(2): 9-16.
- 收稿日期: 2018-06-22

=====

(上接第 86 页)

- [15] Da S X, Wang J, Geng H Z, et al. High adhesion transparent conducting films using graphene oxide hybrid carbon nanotubes[J]. Applied Surface Science, 2017, 392: 1117-1125.
- [16] 杨海杰, 耿宏章, 李春刚, 等. 碳纳米管抗静电薄膜的制备及性能测试研究[J]. 材料保护, 2016, 49(s1): 90-92.
- [17] Kuzhir P, Ksenevich V, Paddubskaya A, et al. CNT based epoxy resin composites for conductive applications[J]. Nanoscience & Nanotechnology Letters, 2016, 3(6): 889-894.
- [18] Das S, Blswal A K, Parida K, et al. Electrical and mechanical behavior of PMN-PT/CNT based polymer composite film for energy harvesting[J]. Applied Surface Science, 2018, 428: 256-363.
- [19] Khalid A, Al-Juhani A A, Al-Hamouz O C, et al. Preparation and properties of nanocomposite polysulfone/multiwalled carbon nanotubes membranes for desalination[J]. De-Salination, 2015, 367(3): 134-144.
- [20] 龚书生, 唐一文, 徐亮, 等. 多壁碳纳米管/聚丙烯酸复合材料的制备及表征[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2008, 42(1): 77-80.
- [21] 毛扬帆, 辛梅华, 李明春. 亲水基团性质对双亲性壳聚糖衍生物单分子膜性能的影响[J]. 化工进展, 2015, 34(2): 490-494, 499.
- [22] 王薇, 张杰, 张宇峰. 高性能 MWCNTs-OH 修饰聚偏氟乙烯中空纤维超滤膜的制备[J]. 高分子学报, 2016(5): 584-590.
- 收稿日期: 2019-04-15