

$\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的制备及其发光性能

孟晓燕 薛宇韬 余紫红 石羽珍 彭小倩

(上饶师范学院化学与环境科学学院, 上饶 334001)

摘 要 采用水热法结合高温烧结两步法制备了一系列 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和荧光光谱(PL)等表征手段对产物结构、形貌以及发光性能进行了表征。结果表明:所合成的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉均为单一的四方晶系白钨矿结构,可被近紫外光(395nm)有效激发,其发射主峰位于 619nm 处,归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁,且 Eu^{3+} 的最佳掺杂摩尔分数为 15%。 $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:0.15\text{Eu}^{3+}$ 样品形貌为类球形,粒径大小范围为 0.1~0.6 μm 。

关键词 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, 红色荧光粉, 发光性能, 稀土

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

Meng Xiaoyan Xue Yutao Yu Zihong Shi Yuzhen Peng Xiaoqian

(School of Chemistry and Environmental Science, Shangrao Normal University, Shangrao 334001)

Abstract A series of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors were prepared by hydrothermal combined with high temperature sintering methods. The crystal structure, morphology and luminescence properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence spectrum (PL). The results shown that $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors was single tetragonal scheelite structure. The phosphors can be effectively excited by near-UV (395nm), and the major emission peak was located at 619nm due to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+} . The optimum doping mole fraction of Eu^{3+} was 15%. $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:0.15\text{Eu}^{3+}$ sample was composed of spherical structure with about 0.1~0.6 μm in diameter.

Key words $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, red phosphor, luminescence property, rare earth

白光 LED 具有体积小、能耗低、无污染、寿命长、响应快等优点被誉为第四代照明光源,这对减少环境污染和提高能源利用率等具有重要意义^[1-2]。目前主要采用蓝色 LED+黄色荧光粉和紫外 LED+红绿蓝三色荧光粉来制备白光 LED,操作容易,技术成本低,但是红色荧光粉的发光效率低,显色指数不高,色温偏高^[3-5]。因此,制备性能良好的红色荧光粉是一项迫切的任务。

钨酸盐因特有的白钨矿结构和显著的物理化学性质,是一种典型的自激活发光材料,有较宽的本征发射带,在紫外光激发下发出荧光,发射光谱涵盖蓝光和紫光,但缺少红光。由于稀土元素铕(Eu)的特征发射位于红光区,近年来,以 CaWO_4 为基质,通过掺杂稀土 Eu^{3+} 离子来制备红色荧光粉受到研究者的高度关注^[6-11]。徐征等^[1]研究发现,当 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数为 4% 时,采用水热法在 160℃ 制备出的

$\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发光性能最优;曹静等^[6]采用微波加热法,合成了 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,研究发现,当选择微波吸收剂为 MnO_2 ,加热时间为 20min,功率为 590W 时,发光强度最佳是 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数为 5%。因此,需要寻找合适的方法制备 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉,提高其发光效率和发光稳定性。

本研究在柠檬酸钠作为反应助剂的条件下,采用水热法结合高温烧结两步法,通过调节 Eu^{3+} 掺杂浓度制备 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,并利用 X 射线衍射、扫描电镜和荧光光谱研究荧光粉的结晶性、尺寸与形貌、能量传递方式及优化其发光性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

硝酸铕(纯度 99.99%)、硝酸钙(纯度 99.99%)、

基金项目:上饶师范学院化学与环境科学学院校友资助项目(D0105-11);上饶师范学院校级大学生创新训练项目(2019-CX-65)

作者简介:孟晓燕(1978-),女,硕士,讲师,主要从事稀土发光材料的合成及相关性能研究。

钨酸钠(纯度 99.99%)、柠檬酸钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

X 射线衍射仪(XRD, MiniFlex600 型),日本 RIGAKU 公司;扫描电镜(SEM, SU-8010 型)、荧光光谱仪(PL, F-7000 型),日立(中国)公司;恒温磁力搅拌器(RG-18 型),南京嘉美伦科学仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9036A 型),上海精宏实验设备有限公司;无油真空压力泵(AP-01P 型),天津奥特赛恩斯仪器有限公司;程控箱式电阻炉(SX2-2.5-10TP 型),上海一恒科学仪器有限公司;研钵,上海垒固仪器有限公司。

1.2 样品的制备

采用水热法结合高温烧结两步法制备一系列 2mmol $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0, 1\%, 5\%, 9\%, 11\%, 13\%, 15\%, 17\%$, 均为摩尔分数)荧光粉。

水热法合成:按设计好的配比,取适量的硝酸钙溶液和不同量的硝酸铕溶液于 100mL 烧杯中,加入柠檬酸钠(4mmol),搅拌均匀后,加入钨酸钠溶液,再加入适量的去离子水,反应溶液的体积约为 70mL,搅拌 30min。将得到的浑浊液转入聚四氟乙烯高压釜中,水热反应温度为 180℃,反应 12h 后冷却至室温,抽滤,用去离子水和乙醇洗涤数次,将白色产物在烘箱中 80℃ 下烘干 6h,得到前驱体。

高温烧结处理:将前驱体放置于程控箱式电阻炉中,升温速率为 5℃/min,于 800℃ 烧结 2h,自然降至室温后,得到 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,研磨后进行表征。

1.3 测试表征

粉末样品物相结构通过 XRD 测试;采用 SEM 观察样品的形貌和尺寸;通过 PL 表征样品的发光性能;所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图。由图

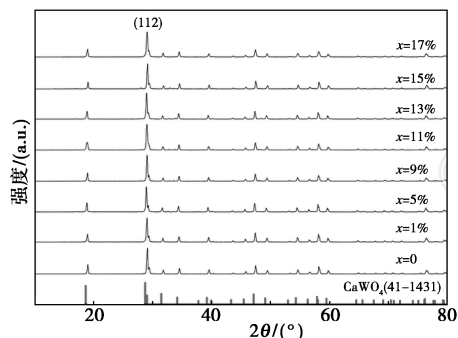


图 1 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图

可知,所有样品均具有相同的衍射峰,与 CaWO_4 标准(JCPDS, No.41-1431)衍射峰一致,且没有出现其他杂相,说明掺杂了 Eu^{3+} 的一系列样品均为纯相四方晶系白钨矿结构的 CaWO_4 。由于 Eu^{3+} 离子半径(0.109nm)和 Ca^{2+} 半径(0.099nm)相近,部分取代 Ca^{2+} 的位置,使被取代位置的晶格部位发生扭曲,但不改变晶体结构^[12]。

2.2 SEM 分析

图 2 为 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 图。由图可见,未掺杂 Eu^{3+} 时,形貌为多面体的颗粒,大小不均匀,团聚成较大的颗粒;当 Eu^{3+} 掺杂浓度为 1% 时,表面的棱角变得平滑,但仍有团聚;当 Eu^{3+} 掺杂浓度增加到 13% 时,颗粒堆积较紧密,表面变得光滑,粒径大小约为 0.6~1.1μm;当 Eu^{3+} 掺杂浓度为 15% 时,颗粒之间有孔隙结构,为大小不均一的类球形,粒径大小范围为 0.1~0.6μm。随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加,形貌逐渐变为类球形,粒径减小,分散性越来越好。

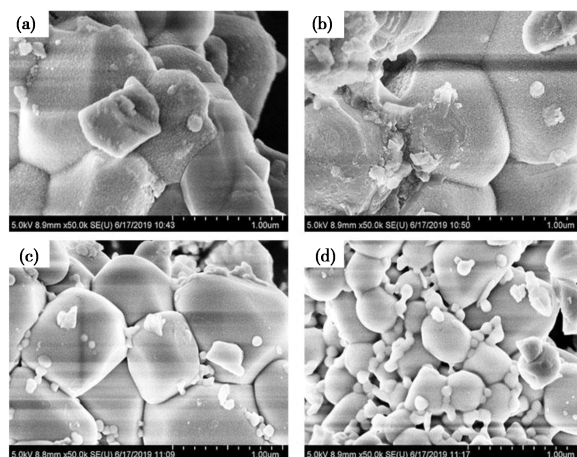


图 2 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 图

[(a) $x = 0$, (b) $x = 1\%$, (c) $x = 13\%$, (d) $x = 15\%$]

2.3 PL 分析

图 3 为 $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4 : 0.15\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱图,监测波长为 619nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)。由图可见,在 220~320nm 之间有一个宽的激发带,最大激发峰位于 270nm 处,这是由于 W—O 及 Eu—O 迁移带引起的,而且两个迁移带有部分重叠;同时,在 350~425nm 出现一些尖锐激发峰,对应于 Eu^{3+} 的基态到激发多重态本征跃迁能级,相应的跃迁能级显示在图中^[13],位于 395nm 处的 Eu^{3+} 的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 吸收跃迁是最大的激发峰。因此采用 395nm 作为检测样品发射光谱的激发波长,以便具有更高的能量传递效率。

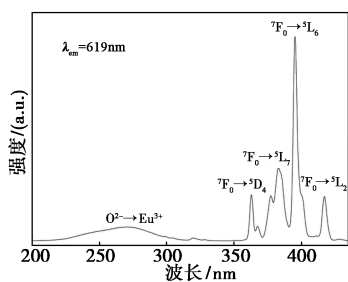
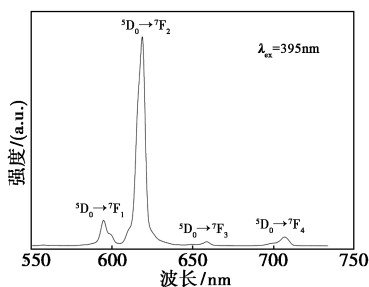
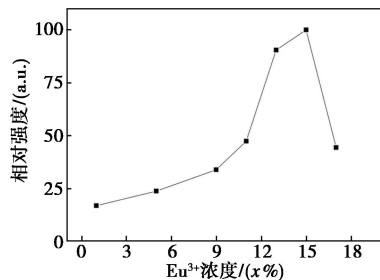
图 3 $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:0.15\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱图

图 4 为 $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:0.15\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在波长 395nm 的近紫外光激发下所得的发射光谱谱图。由图可知,发射光谱的范围主要在 550~750nm 之间,有 4 组 Eu^{3+} 的特征激发峰,具体电子跃迁能级已在图 4 中标出,最强峰位于 619nm 处,来自于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁。这是由于 Eu^{3+} 取代 Ca^{2+} 后,晶格部位发生扭曲,形成了非反演对称中心,产生以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁为主的红色光^[7]。除了荧光强度不同外,其他掺杂浓度的 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ ($x \neq 0$) 荧光粉也有类似的激发和发射光谱图。

图 4 $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:0.15\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱谱图

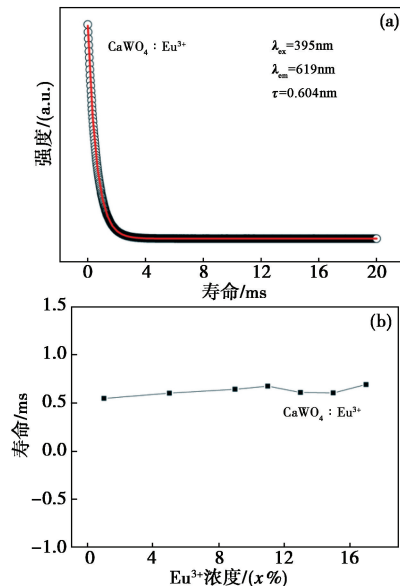
Eu^{3+} 掺杂浓度对 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉荧光发射积分强度的影响见图 5。由图可知, $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉荧光发射积分强度随 Eu^{3+} 掺杂浓度的不同而改变。当 Eu^{3+} 掺杂浓度小于 15% 时,荧光发射积分强度随 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加而逐渐上

图 5 Eu^{3+} 掺杂浓度对 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉荧光发射积分强度的影响

(以 $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:0.15\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的积分强度值为 100% 进行对比)

升,说明基质中 Eu^{3+} 发光中心增多,发光强度随之增强;当 Eu^{3+} 掺杂浓度为 15% 时,发射积分强度达到最大值;而 Eu^{3+} 掺杂浓度大于 15% 时,发光强度降低,发生浓度猝灭现象,可能是由于 Eu^{3+} 自身能量传递,或交叉弛豫振动等造成的^[1]。因此, $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉中 Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度为 15%。

为了研究合成 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的荧光寿命特征曲线和荧光寿命随 Eu^{3+} 掺杂浓度的变化关系,选择检测的激发波长和发射波长分别为 395nm 和 619nm,结果见图 6。由图 6(a)可见,该衰减曲线与单指数函数 $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ 拟合一致,函数式中 τ 为衰减寿命。当 Eu^{3+} 掺杂浓度为 15% 时,计算得到样品的衰减寿命为 0.604ms。由图 6(b)可知,掺杂不同浓度的 Eu^{3+} 离子,荧光寿命值变化不明显。

图 6 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的荧光寿命特征曲线图($x=15\%$, a)和荧光寿命随 Eu^{3+} 掺杂浓度的变化关系图(b)

3 结论

在添加柠檬酸钠的条件下,采用水热法在 180℃ 反应 12h 得到前驱体;进一步在 800℃ 烧结 2h 得到了一系列四方晶系白钨矿结构 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉。在 395nm 的近紫外光激发下, $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:0.15\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 619nm 处具有最高的荧光强度,归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁,观察到红光发射。当 Eu^{3+} 掺杂浓度为 15% 时, $\text{Ca}_{0.85}\text{WO}_4:0.15\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光性能最优,形貌为类球形,粒径大小范围为 0.1~0.6 μm 。

(下转第 86 页)