

# 单一基质白光荧光粉 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的合成及 荧光性能研究

任宇芬 董兴邦 王 征 朱 祥

(郑州轻工业大学物理与电子工程学院, 郑州 450002)

**摘 要** 采用高温固相法, 成功制备了  $\text{Dy}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  发光材料。利用 X 射线衍射、拉曼光谱和荧光光谱对其结构和荧光性能进行表征, 探讨了  $\text{Dy}^{3+}$  浓度对  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  结构和发光性能的影响。结果表明:  $\text{Dy}^{3+}$  可以有效掺入到  $\text{CaWO}_4$  基质中, 且不改变基质原有的晶体结构, 获得单一的白钨矿结构。用基质吸收峰激发  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  晶体, 由发射谱推测样品中基质和  $\text{Dy}^{3+}$  之间存在能量传递。对比不同掺杂浓度下  $\text{Dy}^{3+}$  的离子发射光谱, 发现随掺杂浓度的不同, 480nm(蓝)和 575nm(黄)的发射强度有明显变化, 证实浓度为 4%(摩尔分数)时强度达最大。

**关键词** 高温固相法,  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ , 荧光性能

## Synthesis and property of single-phase white light-emitting $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$

Ren Yufen Dong Xingbang Wang Zheng Zhu Xiang

(School of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,  
Zhengzhou 450002)

**Abstract** The  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  samples were prepared by high-temperature solid-state method. The crystal phase of the  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  were characterized by X-ray diffraction (XRD), raman and fluorescence spectrophotometer. The effect of  $\text{Dy}^{3+}$  doping on the crystal phase and luminescence properties of the  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  were studied. Results revealed that  $\text{Dy}^{3+}$  can effectively be doped into  $\text{CaWO}_4$  matrix, and did not change the original crystal structure of  $\text{CaWO}_4$ , obtaining the single scheelite structure. The emission spectra of  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  was excited by the absorption peak of the host, the energy transfer was observed between the  $\text{CaWO}_4$  host and the rare earth ions  $\text{Dy}^{3+}$ . Comparing the emission spectra of  $\text{Dy}^{3+}$  ions with different doping concentrations, it was found that the emission intensity of 480nm (blue) and 575nm (yellow) changed significantly, which proved that the intensity reached the maximum when the concentration was 4% (molar fraction).

**Key words** high-temperature solid-state method,  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ , luminescence property

白光发光二极管(LED)具有节能、环保和寿命长等优点, 是 21 世纪解决能源危机的重要途径之一, 引起人们的广泛关注<sup>[1-4]</sup>。目前, 获取白光 LED 的主要途径是蓝色 LED 芯片与黄光荧光粉结合组成白光<sup>[5]</sup>。但是黄光荧光粉中  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发射光谱不具有连续光谱特性, 红光的亮度和色度都不佳, 因而显色性较差, 难以满足低色温照明的要求。所以, 探索具有高效且显色性好的新型 LED 荧光材料成为人们迫切需要解决的问题。近年来, 紫外光激发的单一基质白光荧光粉受到国内外研究者的肯

定<sup>[6-10]</sup>。利用同一基质中同一种发光中心所发出不同波长的光复合得到的白光, 具有颜色稳定、色彩还原性好等优点, 成为获得白光 LED 的最佳选择。

稀土元素镧离子( $\text{Dy}^{3+}$ )由于具有  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  磁偶极跃迁的蓝光发射和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  电偶极跃迁黄光发射的特性而成为制备发光材料的首选<sup>[11-12]</sup>。此外, 基质材料是影响稀土离子发光性能的重要因素, 尤其是电偶极跃迁受晶场环境影响极大, 因而可以通过基质材料调控  $\text{Dy}^{3+}$  的蓝光和黄光强度比, 进而得到白光。钨酸钙为四方晶系的白钨矿结

**基金项目:** 河南省高等学校重点科研项目(18B140013); 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目(162300410317); 国家自然科学基金(21503194)

**作者简介:** 任宇芬(1979-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事发光材料研究。

构<sup>[13-14]</sup>,具有较低的声子能量,可以有效地将能量转移到  $\text{Dy}^{3+}$  发光中心,所以  $\text{Dy}^{3+}$  离子成为优良的单相基质材料。而且,钨酸钙是一种自激活发光材料<sup>[15-16]</sup>,在近紫外区有较强的吸收且存在蓝光发射,能够弥补  $\text{Dy}^{3+}$  蓝光强度较弱的问题,因此,本研究选用  $\text{CaWO}_4$  作为基质材料,探究  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  的白光发光特性,考察掺杂浓度对其发光性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

$\text{CaCO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.99%),阿拉丁化学试剂网。

X 射线衍射仪 (XRD, MSALXD-2 型), 布莱格科技(北京)有限公司;拉曼光谱仪 (RL, inVia 型), Renishaw 公司;荧光光谱仪 (FluoroMax-4 型), 法国 Horib 公司。

### 1.2 实验方法

$\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  荧光粉采用高温固相法制备,所用原料分别为  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.99%)。首先,称量原料,并按照指定的化学计量比混合。其中  $\text{Dy}^{3+}$  离子摩尔分数分别为 1%、2%、4% 和 6%。然后将得到的样品进行烧结,在  $1200^\circ\text{C}$  保持 4h,最后冷却至室温。获得白色粉末状的样品。根据  $\text{Dy}^{3+}$  离子摩尔分数的不同,将样品分别记作  $\text{CaWO}_4:1\%\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{CaWO}_4:2\%\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{CaWO}_4:4\%\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{CaWO}_4:6\%\text{Dy}^{3+}$ 。

### 1.3 测试与表征

样品的晶体结构用镍过滤的铜  $\text{K}\alpha$  射线 ( $1.5406\text{\AA}$ ) 经 XRD 在  $2\theta=10\sim85^\circ$  的范围内确定;RL 测试时,激发光源为  $532\text{nm}$ ,输出功率约  $50\text{mW}$ ,扫描波数范围  $100\sim1100\text{cm}^{-1}$ ;在常温常压下,通过荧光光谱仪测定激发和发射光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为  $\text{CaWO}_4$  和  $\text{CaWO}_4:1\%\text{Dy}^{3+}$  的 XRD 谱图。

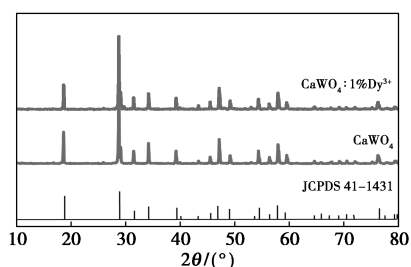


图 1  $\text{CaWO}_4$  和  $\text{CaWO}_4:1\%\text{Dy}^{3+}$  XRD 谱图

由图可见, $\text{CaWO}_4:1\%\text{Dy}^{3+}$  所有的衍射峰都与白钨矿  $\text{CaWO}_4$  ( $I4_1/a$  空间群)匹配,表明所制备的样品是单相的白钨矿结构。 $\text{Dy}^{3+}$  的离子半径与钙离子相近,因此掺杂的  $\text{Dy}^{3+}$  离子将取代原来晶体中的钙离子形成固溶体。 $\text{Dy}^{3+}$  掺杂后,XRD 谱图的形状没有明显变化,表明  $\text{Dy}^{3+}$  引入后不影响  $\text{CaWO}_4$  的晶体结构。

### 2.2 RL 分析

根据群论计算,白钨矿  $\text{CaWO}_4$  将呈现出 26 种不同的拉曼和红外振动模式,表示为  $\Gamma=3A_g+5A_u+5B_g+3B_u+5E_g+5E_u$ ,其中  $A_g$ 、 $B_g$  和  $E_g$  是拉曼活性的振动模式,因此  $\text{CaWO}_4$  的拉曼活性振动模式为:  $\Gamma(\text{Raman})=3A_g+5E_g+5E_g$ <sup>[17]</sup>。图 2 为  $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{CaWO}_4:1\%\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{CaWO}_4:2\%\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{CaWO}_4:4\%\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{CaWO}_4:6\%\text{Dy}^{3+}$  的 RL 谱图。由图可知, $\text{CaWO}_4:1\%\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{CaWO}_4:2\%\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{CaWO}_4:4\%\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{CaWO}_4:6\%\text{Dy}^{3+}$  与纯  $\text{CaWO}_4$  具有相同的拉曼振动模式,进一步证实本实验制备的  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  样品具有白钨矿结构。该 RL 结果与 XRD 结论相吻合,表明  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  样品为纯相结构。

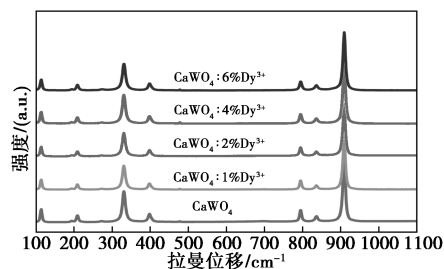


图 2  $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{CaWO}_4:1\%\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{CaWO}_4:2\%\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{CaWO}_4:4\%\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{CaWO}_4:6\%\text{Dy}^{3+}$  的 RL 谱图

### 2.3 激发光谱和发射光谱分析

图 3 为  $\text{CaWO}_4$  的激发光谱和发射光谱图。

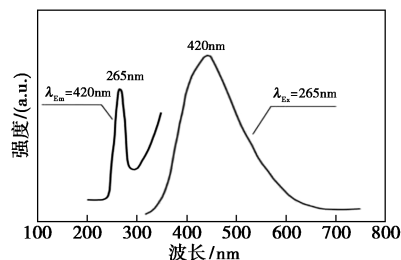


图 3  $\text{CaWO}_4$  的激发光谱和发射光谱图

由图可见, $\text{CaWO}_4$  在  $265\text{nm}$  有一个宽激发带,对应  $\text{W}-\text{O}$  电荷迁移带<sup>[18-19]</sup>。通过  $265\text{nm}$  激发光对  $\text{CaWO}_4$  激发, $\text{CaWO}_4$  在  $300\sim600\text{nm}$  范围内出

现峰位为 420nm 的一个宽带谱,此谱来自于  $\text{WO}_4^{2-}$  根离子内电子(即氧原子与钨原子)的跃迁,呈现为蓝光发射,说明  $\text{CaWO}_4$  是典型的自激活荧光体。

图 4 为 265nm 激发下  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱图。

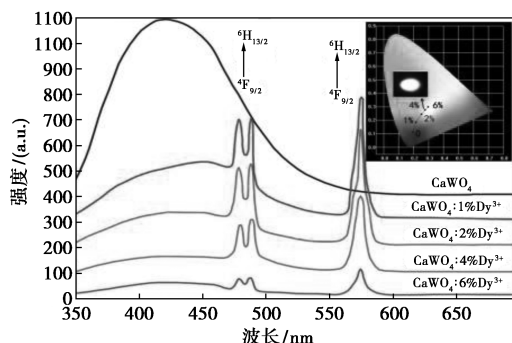


图 4 265nm 激发下  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱图(插图为色坐标)

由图可见,当掺入  $\text{Dy}^{3+}$  后,位于 420nm 的  $\text{CaWO}_4$  宽带发射峰逐渐减弱。同时在 480nm 和 575nm 出现两个较为尖锐的荧光发射,这是  $\text{Dy}^{3+}$  的典型发射峰,分别对应  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  跃迁和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  跃迁。如前所述, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  的黄光发射为电偶极跃迁,当  $\text{Dy}^{3+}$  位于无反演中心的低对称环境时,该跃迁的发射强度最明显。在  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  中, $\text{Dy}^{3+}$  替代  $\text{Ca}^{2+}$  进入四面体配位的  $\text{Ca}^{2+}$  格位,该格位没有反演中心,对称性较低,因而  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  的黄光发射强度大于蓝光发射<sup>[20]</sup>。

同时可以观察到  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  粉体的发光性能与  $\text{Dy}^{3+}$  浓度密切相关。 $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度并不改变发射峰的形状和峰位,但是其发光强度有较大改变。如图 4 所示,随着  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度的增加,位于 420nm 源于  $\text{WO}_4^{2-}$  根离子的宽带发射强度逐渐减弱,同时, $\text{Dy}^{3+}$  的发光强度逐渐增强,表明基质  $\text{CaWO}_4$  与  $\text{Dy}^{3+}$  间存在能量传递现象。当  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度为 4% 时, $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  的发光强度达到极大值,说明在  $\text{CaWO}_4$  中  $\text{Dy}^{3+}$  的猝灭浓度为 4%。

在  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  的发射谱图中,通过 480nm 的蓝光发射和 575nm 的黄光发射有望复合得到白光。但是从图 4 可以看出, $\text{Dy}^{3+}$  的黄光发射较强,而蓝光发射较弱,因而导致复合光偏黄色。但是  $\text{WO}_4^{2-}$  根离子的蓝光发射能够有效地弥补  $\text{Dy}^{3+}$  离子的蓝光发射,进而获得白光发射。

为了更准确地对其复合光颜色进行判定,对其发光光谱进行了色坐标计算,如图 4 插图所示。由图可知,未掺杂时, $\text{CaWO}_4$  呈现蓝光。随着掺杂浓

度的增加,复合光颜色逐渐向白光靠近,掺杂浓度为 4% 和 6% 时,进入白光区域内。但是 6% 的发光强度较弱,因此综合考虑,浓度为 4% 时,得到的白光最佳。

### 3 结论

高温固相法成功制备了  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  荧光材料,考察了  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度对  $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  结构和发光性能的影响。结果表明, $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  呈现单一的白钨矿结构,且掺杂并未改变其晶体结构。发射光谱由来自于  $\text{WO}_4^{2-}$  根离子的宽带发射和  $\text{Dy}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  跃迁和  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  跃迁发射组成,分别位于 420nm、480nm 和 575nm。随着  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度的增加,由于能量传递作用, $\text{WO}_4^{2-}$  根离子的宽带发射逐渐减弱,而  $\text{Dy}^{3+}$  的发射逐渐增强。受浓度猝灭影响, $\text{Dy}^{3+}$  的最佳掺杂浓度为 4%。 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  中蓝光发射和黄光发射能够复合得到白光,浓度为 4% 时,得到的白光最佳。该结果表明, $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$  可用于紫外光激发的白光 LED 器件。

### 参考文献

- [1] 卢红丽,郭自泉,党思佳,等.高色温的荧光粉型白光 LED 的高 S/P 研究[J].光电技术应用,2016,31(1):24-28.
- [2] 刘峰,潘正伟,张家骅.基于荧光粉光转换的白光 LED 固态照明[J].中国稀土学报,2017,35(2):171-182.
- [3] 柳建新,田会娟,洪振.高显色指数白光 LED 光源的研究[J].应用光学,2017,38(4):599-605.
- [4] 孙晓圆,张家骅,张霞.新一代白光 LED 照明用一种适于近紫外光激发的单一白光荧光粉[J].发光学报,2005,26(3):404-406.
- [5] 郭娜.白光 LED 用铝酸盐荧光粉的制备及发光性能研究[D].济南:山东大学,2010.
- [6] Li C, Zheng H, Wei H. A color tunable and white light emitting  $\text{Ca}_2\text{SiN}_8:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  phosphor via efficient energy transfer for near-UV LEDs[J]. Dalton Transactions, 2018, 47(19): 6860-6867.
- [7] Liu X M, Li C X, Quan Z W, et al. Tunable luminescence properties of  $\text{CaIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphors[J]. The Journal of physical Chemistry C, 2007, 111(44): 16601-16607.
- [8] Liu X M, Lü Y, Chen C, et al. Synthesis and luminescence properties of  $\text{YNbO}_4:\text{A}$  ( $\text{A} = \text{Eu}^{3+}$  and/or  $\text{Tb}^{3+}$ ) nanocrystalline phosphors via a sol-gel process[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(47): 7516-7524.
- [9] Lü Y, Chen C, Li S L, et al. Color-tunable luminescence of  $\text{YNbO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}$  and/or  $\text{Eu}^{3+}$ ) nanocrystalline phosphors prepared by a sol-gel process[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 2015(31): 5262-5271.

(下转第 92 页)