

微乳液法合成白光 LED $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2\text{:Eu}^{3+}/\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}(\text{M}=\text{W}, \text{Mo})$ 荧光粉

白晓菲¹ 姜 浩¹ 徐 晶¹ 闫景辉^{*1} 康振辉² 连洪洲³

(¹ 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

(² 苏州大学功能纳米与软物质(材料)研究院, 苏州 215123)

(³ 中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022)

摘要: 采用微乳液法制备 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)/y\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}(y=1, 3, 5, 7, 9)$ 系列荧光粉。通过 X 射线衍射(XRD)表征, 所制样品的 X 射线衍射峰与标准卡片 PDF#27-0729 基本吻合, 表明所制的样品为白钨矿结构, 属于四方晶系。扫描电镜(SEM)显示制备的纳米粒子是梭子状的, 粒径大约是 110 nm。激发发射光谱显示, 在 Eu^{3+} 离子掺杂物质的量分数为 8% 时, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:Eu}^{3+}$ 发光强度最大。 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)$ 荧光粉在 $n_{\text{Mo}}/n_{\text{W}}$ 比达到 1:1 ($x=1$) 时发光强度最大, 强烈的红光发射表明该材料可用于白光 LED 材料。该荧光粉在 268, 394 和 466 nm 波长光激发下分别发出橙红色、黄色和淡黄色光, 可以满足不同光色需要。 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)_y\text{:}y\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}(y=1, 3, 5, 7, 9)$ 荧光粉, 随着 y 值增大, 从绿光区($x=0.278, y=0.514$)进入白光区($x=0.356, y=0.373$), ($x=0.278, y=0.313$), 同时观察到 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 有效能量传递。

关键词: 微乳液法; 钨钼酸盐; 白光 LED; 能量传递

中图分类号: O611.4; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)02-0222-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.053

Synthesis of White LED $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ Co-doped $\text{NaLu}(\text{MO}_4)(\text{M}=\text{W}, \text{Mo})$ Phosphor via Microemulsion Method

BAI Xiao-Fei¹ JIANG Hao¹ XU Jing¹ YAN Jing-Hui^{*1} KANG Zhen-Hui² LIAN Hong-Zhou³

(¹ School of Chemical and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(² Institute of Functional Nano & Soft Materials, Soochow University, Suzhou 215123, China)

(³ Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: $8\%\text{Eu}^{3+}/y\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}(y=1, 3, 5, 7, 9)$ co-doped $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) phosphor were prepared via microemulsion method at room temperature. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence spectroscopy were used to characterize the samples. The XRD of as-prepared samples were in agreement with the PDF#27-0729, showing that sample was the scheelite structure, belongs to the tetragonal crystal system. SEM images showed that the as-prepared particles were shuttle. Particle size was about 110 nm. The critical activator molar concentration (Eu^{3+}) in $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:Eu}^{3+}$ was 8%. As the Mo content increased, the intensity of emission of Eu^{3+} activated at wavelength of 394 nm and 466 nm increased and reached a maximum when the relative ratio of $n_{\text{Mo}}/n_{\text{W}}$ was 1:1. The intense red-emission of the tungstomolybdate phosphors at near-UV and blue excitation suggested that the material was a potential candidate for white light emitting diode (WLEDs). This phosphor excited by 268, 394 and 466 nm, exhibited orange-red, yellow and pale

收稿日期: 2014-07-18。收修改稿日期: 2014-09-21。

国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(No.2012CB82580)、国家自然科学基金重点项目(51132006)和吉林省科学技术厅科技支撑重点项目(No.20120223)。

*通讯联系人。E-mail: yjh@cust.edu.cn

yellow respectively, meeting the needs of the different light color. In the systems of $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)_x\text{:y}\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}(y=1, 3, 5, 7, 9)$ phosphors, with the increase of the doped concentration of $\text{Eu}^{3+}(y)$, the emission color of the co-doped $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)_x$ phosphors can be tuned precisely from green ($x=0.278, y=0.514$) to white ($x=0.356, y=0.373$), ($x=0.385, y=0.313$). At the same time, a very efficient energy-transfer from Tb^{3+} to Eu^{3+} can be observed.

Key words: microemulsion; tungstomolybdate; WLED; energy-transfer

稀土掺杂的钨酸盐、钼酸盐由于其在很长波段内具有强吸收光谱,而且具有很好的化学稳定性,因而在照明、闪烁体光学纤维和 LED 荧光材料等领域有很大的应用前景^[1-3]。白光 LED 作为新兴的固体照明器件的出现,在照明方面带来了革命性的技术飞跃^[4]。除 LED 芯片的相关的技术参数之外,荧光粉的发光性能也是影响 LED 发光效率的重要因素^[5-8],因而,研究用于 LED 芯片的高效的荧光粉备受关注。钨钼酸盐化合物是典型的自激活发光材料, Eu^{3+} 激活的钨钼酸盐具有良好的发光性能、颜色纯度和稳定性,钨钼酸根离子在紫外和蓝光波段有很强的吸收,并传递给掺杂在其中的 Eu^{3+} ,使 Eu^{3+} 能在紫外光(394 nm)和可见蓝光(466 nm)激发下,发出很强的红光,是一种很有前景的可以应用在紫外和蓝光 LED 芯片中的荧光粉^[9-10]。

具有四方和斜方晶系结构复式钨酸盐 $\text{ARE}(\text{WO}_4)_2(\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{RE}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu})$, 由于化学性质稳定,具有较低的声子能量,在光电子器件、激光基质材料等方面的潜在应用而引起国内外广泛的关注^[11-12]。然而,人们对 $\text{ARE}(\text{WO}_4)_2$ 家族的研究主要集中在用于激光器件的单晶上,对于小尺度的 $\text{ARE}(\text{WO}_4)_2$ 晶体的研究报道却很少,而又主要是 Eu^{3+} 掺杂的复式钨酸盐红色荧光粉颇多。Zheng^[13] 运用 WO_4^{2-} 的蓝光发射和 Eu^{3+} 的红橙光复合发射白光这一机理,制备了 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2\text{:Eu}^{3+}$ 白色荧光粉,色坐标为 ($x=0.317, y=0.267$)。而合成这种小尺度的 $\text{ARE}(\text{WO}_4)_2$ 晶体主要采用传统高温固相法^[14-15]。这种方法所制备的产物硬度大,粒径分布不均匀,球磨后样品的结构可能被破坏,导致发光强度的下降,并且这种方法对设备要求高,能耗大。但是高温固相法还是目前荧光粉材料产业化的最主要方法。通过微乳液法所制备的样品主要包括以下优点:(1) 粒径分布较窄,粒径可以控制;(2) 选择不同的表面活性剂修饰微粒子表面,可获得特殊性质的纳米微粒;(3) 粒子的表面包覆一层(或几层)表面活性剂,粒子间不易

聚结,稳定性好;(4) 表面活性剂对纳米微粒表面的包覆改善了纳米材料的界面性质,显著地改善了其光学、催化及电流变等性质。

同传统的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 相比, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ 作为基质,除了 Lu^{3+} 的半径与 Y^{3+} 的半径相似之外,还有很多优点,比如李课题组报道了在体内生物成像中镧系元素掺杂的 NaLuF_4 纳米晶体比 NaYF_4 纳米晶体具有更强的上转换发光^[16]。 Lu^{3+} 可以敏化掺杂的发射源从而扩大其发射光谱并提高发射强度。

因此,本文首次采用微乳液法制备了可与紫外和蓝光芯片匹配的红色荧光粉 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)$ 以及可与紫外芯片匹配的白光荧光粉 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)_x\text{:y}\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}(y=1, 3, 5, 7, 9)$, 并对其结构和光学性能做了研究。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氧化镨(>99.99%, 长春海普瑞稀土材料技术有限公司); 氧化铈(>99.99%, 长春海普瑞稀土材料技术有限公司); 氧化铽(>99.99%, 长春海普瑞稀土材料技术有限公司); 硝酸(纯度: 65%~68%, 北京化工厂); 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 正丁醇(纯度: $\geq 99.7\%$, 北京化工厂); 正辛烷(纯度: $\geq 99.7\%$, 天津市光复精细化工研究所); 钨酸钠(分析纯, 北京化工厂); 钼酸钠(分析纯, 北京化工厂); 甲醇(纯度: $\geq 99.7\%$, 北京化工厂); 二氯甲烷(纯度: $\geq 99.7\%$, 北京化工厂); 无水乙醇(纯度: $\geq 99.7\%$, 北京化工厂); 去离子水为实验室自制。

1.2 样品的制备

按化学式 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)$, 以及 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:y}\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}(y=1, 3, 5, 7, 9)$ 计量比关系称一定量的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$ 、 Lu_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Tb_2O_3 。将 Lu_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Tb_2O_3 分别用硝酸溶解, 得到硝酸盐溶液。采用正辛烷/正丁醇/CTAB/水组成的四元微乳液体系, 分别按

质量百分比为 $w_{\text{CTAB}}=19.04\%$ 、 $w_{\text{正丁醇}}=15.24\%$ 、 $w_{\text{正辛烷}}=51.40\%$, 称取 3 种有机物混合置于三角烧瓶 I 与三角烧瓶 II 中, 分别搅拌三角烧瓶 I 和三角烧瓶 II, 直至得到分散良好的 CTAB 悬浊液。在不断搅拌的情况下, 将 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液缓慢滴入三角烧瓶 I 中, 混合液立刻变为澄清透明的均一体系, 得到阳离子微乳液 I。重复上述步骤, 加入 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 溶液则可以得到阴离子微乳液 II。将上述两种微乳液在搅拌条件下迅速混合, 继续搅拌一段时间后, 再将反应物离心分离 5 min ($15\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)。用体积比为 1:1 的甲醇与二氯甲烷混合溶液反复清洗沉淀物, 继续用无水乙醇和去离子水多次洗涤, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 24 h, 然后将样品置于马弗炉中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 进一步除去表面有机溶剂, 即可制得白色样品。

1.3 样品的表征

使用 Rigaku D/max-IIIB 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha 1$ 射线, $\lambda=0.154\,05\text{ nm}$) 对样品结构进行表征, 工作电压 30 kV , 工作电流 30 mA , 扫描速度为 $(2\theta) 4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 步长为 0.02° , 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。采用日本 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测量荧光粉的激发及发射光谱, 氙灯作激发光源, 扫描速度 $1\,200\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。粒子形貌和尺寸采用 Philips XL-30 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行表征。所有测试都是在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 结果分析

图 1 中为制备的 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4):8\%\text{Eu}^{3+}$ 纳米粒子的 XRD 图。对比可知图 1 中此荧光粉的 XRD 图, 与 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ 的标准卡片 PDF#27-0729 的峰型和位置基本一致, 并且少量稀土离子的掺杂对基质

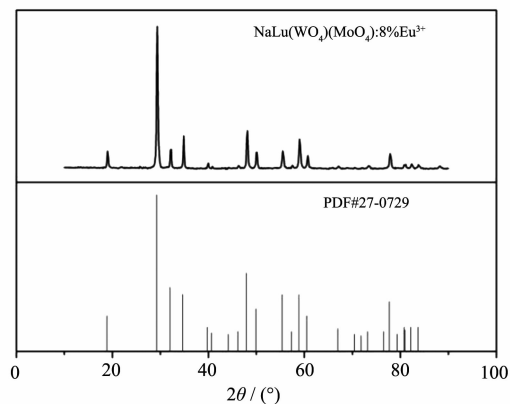


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples

的结构没有产生十分明显的影响。通过与 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ 标准图对比, 可以看出, Eu^{3+} 离子进入晶格取代 Lu^{3+} 离子, $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 离子进入晶格取代 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 离子。由于 $\text{Lu}^{3+}(0.085\text{ nm})$ 的离子半径和 $\text{Eu}^{3+}(0.095\text{ nm})$ 的离子半径接近, 并且电负性相近, 因此容易实现取代。 $\text{W}^{6+}(0.042\text{ nm})$ 离子半径和 $\text{Mo}^{6+}(0.041\text{ nm})$ 离子半径接近, 其 XRD 标准图的峰型和位置几乎没有发生变化, 也初步证明了 Mo^{6+} 顺利的进入了 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ 晶格并且取代了 W^{6+} 的位置。由 PDF#27-0729 数据可知, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ 具有白矿结构, 属于四方晶系。

2.2 样品的荧光光谱分析

2.2.1 Eu^{3+} 掺杂浓度对 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4):x\text{Eu}^{3+}$ 发光性能的影响

图 2 为不同摩尔掺杂浓度样品在紫外 ($\lambda_{\text{ex}}=394\text{ nm}$) 激发下的发射光谱, 内置图为 616 nm 处发射峰强度与 Eu^{3+} 浓度变化曲线。由图可知, 发射主峰位于 616 nm 处, 对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 电子跃迁, 大约是 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$ 峰强度的 7 倍, 从而表现出很强的红色发光, 可以进一步证明 Eu^{3+} 在 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)$ 纳米晶中没有处在反演对称中心^[17]。另外由图 2 对比可以发现 Eu^{3+} 的最佳掺杂物质的量分数为 8%。随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的提高, $\text{O}2p$ 轨道上的电子向 $\text{W}/\text{Mo} 4d$ 轨道电荷转移就越多, 而 $(\text{WO}_4)^{2-}/(\text{MoO}_4)^{2-}$ 又将电荷转移给 Eu^{3+} , 从而提高 Eu^{3+} 的发光强度。当 Eu^{3+} 含量超过 8% 后, 进一步增加将使得 Eu-Eu 之间距离 R 缩短, 发生非辐射弛豫, 这时的 Eu^{3+} 作为缺陷或杂质捕获光子, 从而导致发光强度降低, 即浓度淬灭。 Eu-Eu 之间的距离 R 可以通过下面公式计算得出^[18-19]。

$$R = 2\left(\frac{3V}{4\pi xN}\right)$$

其中, x 为掺杂浓度, N 为 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)$ 晶

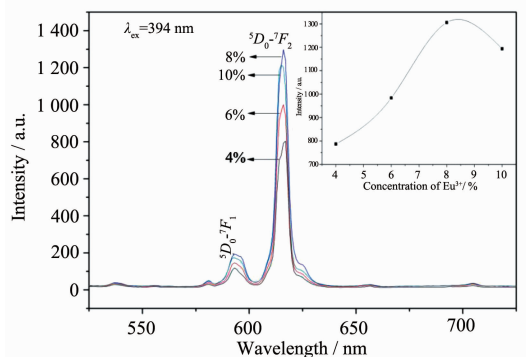


图 2 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4):x\text{Eu}^{3+}$ 的浓度淬灭曲线

Fig.2 Concentration quenching curves of $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4):x\text{Eu}^{3+}$ ($x=4\%$, 6% , 8% , 10%)

胞中三价稀土离子的数目, V 为单个晶胞的体积。

2.2.2 $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 取代 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 百分比对荧光粉发光性能的影响

图 3 为不同 W、Mo 比例得到 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 616 nm 监测下的激发光谱。其中 a, b, c, d 和 e 分别代表 $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0。图中 268 nm 附近的激发带为 $\text{O} \rightarrow \text{W/Mo}$ 的电荷迁移带, 394 nm 处的尖峰代表为 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 能级跃迁, 466 nm 激发峰则归属于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 的电子跃迁。尽管通过微乳液法制备的材料 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 在 268、394 和 466 nm 处有激发, 但峰都不算宽, 与通过高温固相法制备的氮化物荧光粉的强度存在着一定的差距^[20-21]。但该材料在不同波长光激发下发出不同颜色的光, 如图 5 所示, 而且热稳定性比氮化物要强得多, 仍具有一定的意义。

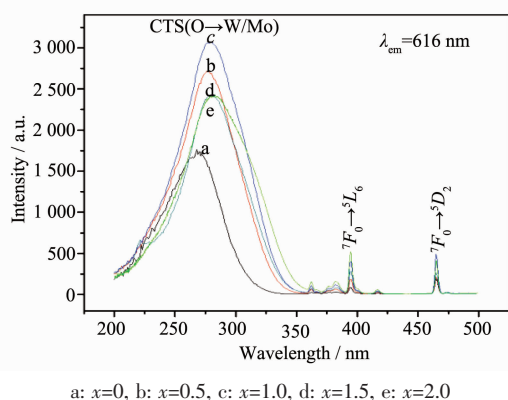


图 3 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 在 616 nm 监测下的激发光谱

Fig.3 Excitation spectrum of $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ phosphors at 616 nm

图 4 中的 A 和 B 分别给出了荧光粉 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 在 394 和 466 nm 激发下的发射光谱。内置图为不同的 $n_{\text{Mo}}/n_{\text{W}}$ 比时样品 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (616 nm) 的发射峰强度随 x 值的变化曲线。一部分 W 被 Mo 取代后, 所有样品发射峰的位置几乎不变, 其特征发射仍然是 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j=0, 1, 2, 3$ 和 4) 跃迁, Eu^{3+} 取代 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$ 晶体中的 Lu^{3+} 时, 没有占据反演对称中心的位置, 因而 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁强度最强。从图 4 可以看出, 在 394 和 466 nm 激发时, 荧光粉 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁强度均随着 Mo 浓度的增加而增强, 当 Mo 取代 W 的百分比超过 50% (即 $x=1.0$) 时, 荧光粉的发射强度开始下降, Mo 的掺杂能有效的提高荧光粉的发光强度。这可能是由于随着

$(\text{MoO}_4)^{2-}$ 含量的增加, 晶格中 Eu^{3+} 与 Eu^{3+} 之间距离缩小, 离子对相互作用增强, 导致能量转移效果提高, 因而荧光性能增强^[22]。

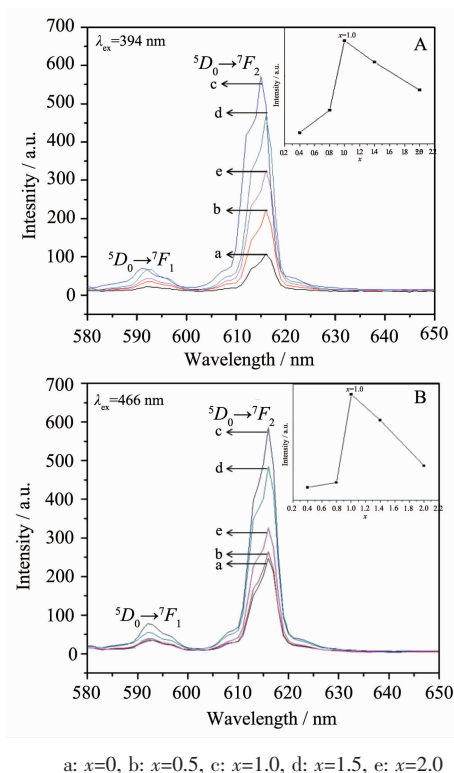


图 4 荧光粉 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 在 394 nm(A), 466 nm(B) 激发下的发射光谱

Fig.4 Emission spectrum of $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ phosphors excited at 394 nm(A), 466 nm(B)

图 5 为 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 分别在 268、394 和 466 nm 波长激发下的发射光谱及 CIE 色坐标图。通过发射光谱发现, 616 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) 发射峰强度 $I_{268} > I_{466} > I_{394}$ 。这与图 3 中曲线 c 的激发光谱结果一致。 $I_{466} > I_{394}$ 这一结果表明所制备的 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在蓝光和近紫外光中更适合与蓝光相匹配。从 CIE 色坐标图中可以看出, 分别在 268、394 和 466 nm 光激发下, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光颜色出现由橙红色 $\rightarrow$ 黄色 $\rightarrow$ 淡黄色的变化, 这一特性使得该荧光粉可以满足显示器件不同光色的需要。

2.2.3 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)_y\text{:}y\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的发光性能分析

图 6 为在 252 nm 波长激发下, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)_y\text{:}y\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$ ($y=1, 3, 5, 7, 9$) 系列样品的发射光谱。从图中可以观察到 Tb^{3+} 离子位于 491 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) 和 545 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) 的特征发射峰, 以及

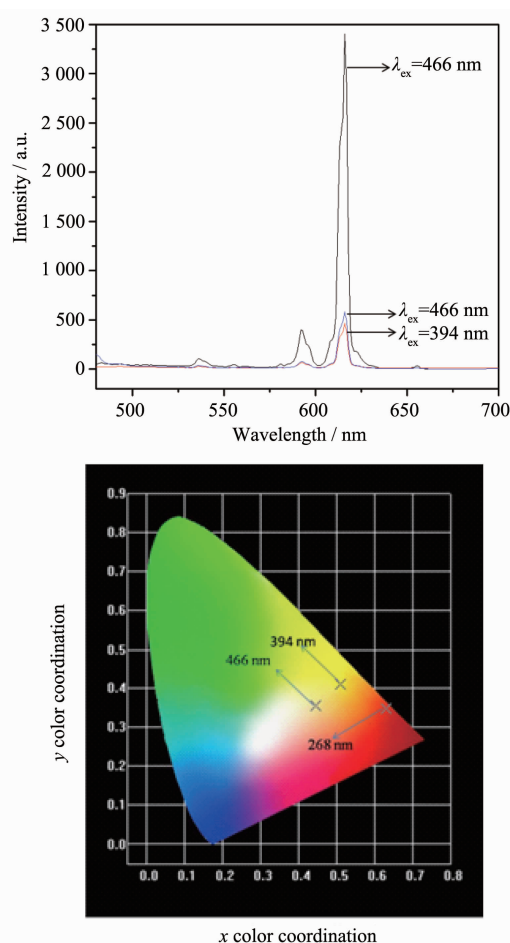


图 5 NaLu(WO₄)(MoO₄):8%Eu³⁺分别在 268, 394 和 466 nm 波长激发下的发射光谱及 CIE 色坐标图

Fig.5 Emission spectrum and CIE chromaticity diagram of NaLu(WO₄)(MoO₄):8%Eu³⁺ excited at 268, 394 and 466 nm

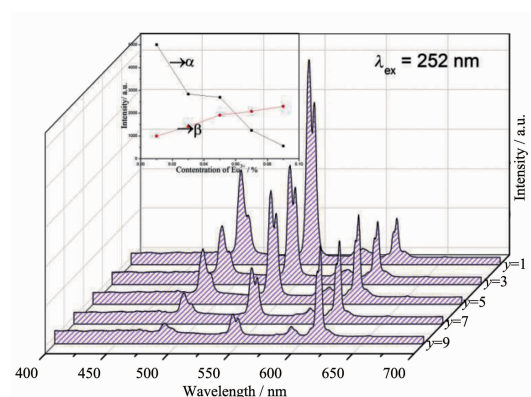


图 6 NaLu(WO₄)(MoO₄): γ %Eu³⁺, 5%Tb³⁺的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=252$ nm)

Fig.6 Emission spectra of NaLu(WO₄)(MoO₄): γ %Eu³⁺, 5%Tb ($\lambda_{\text{ex}}=252$ nm)($\gamma=1, 3, 5, 7, 9$)

Eu³⁺离子位于 595 nm(⁵D₀→⁷F₁)和 616 nm(⁵D₀→⁷F₂)的特征发射峰^[23]。NaLu(WO₄)(MoO₄): γ %Eu³⁺, 5%Tb³⁺的系列样品中,随着 γ 值的增大,Tb³⁺在 491 和 545 nm 处的发射峰强度逐渐减弱,反之 Eu³⁺在 616 和 595 nm 处的特征发射峰强度逐渐增强。内插图 Eu³⁺在 616 nm (⁵D₀→⁷F₂)的发射峰强度(α 线)及 Tb³⁺在 545 nm(⁵D₄→⁷F₅)处发射强度(β 线)随 Eu³⁺物质的量分数的变化曲线,从图中可以看到,即随着 γ 值的不断增大,Eu³⁺特征发射逐渐增强,Tb³⁺的特征发射逐渐减弱,由此可以粗略得出 Tb³⁺→Eu³⁺间存在着能量传递。

为了进一步证明 Eu³⁺、Tb³⁺之间的能量传递过程,对 Tb³⁺(⁵D₄→⁷F₅)进行了荧光寿命的测试。如图 7 所示,荧光粉(A)NaLu(WO₄)(MoO₄):1%Eu³⁺, 5%Tb³⁺;

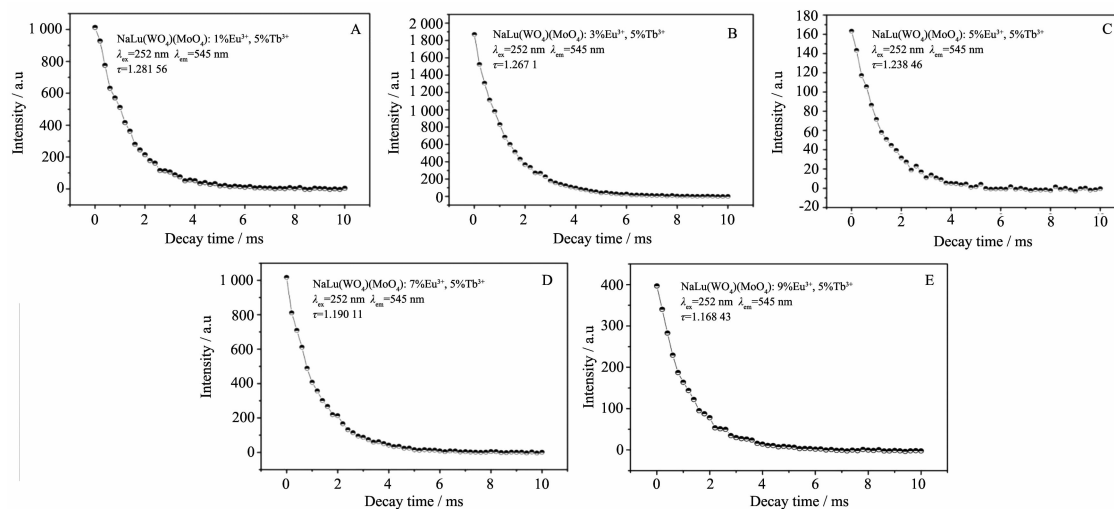


图 7 所制样品 Tb³⁺(⁵D₄→⁷F₅)的荧光衰减曲线

Fig.7 Decay curves for Tb³⁺(⁵D₄→⁷F₅) of as-prepared samples

(B) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}3\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$; (C) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}5\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$; (D) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}7\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$; (E) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}9\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$; 荧光寿命分别为 1.281 56、1.267 1、1.238 46、1.190 11、1.168 43 ms。

随着掺入 Eu^{3+} 的量逐渐增多, Tb^{3+} 的荧光寿命逐渐降低。说明 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 之间存在着能量传递过程, 能量给予体 Tb^{3+} 将能量传递给能量受体 Eu^{3+} , 此结论与上面的结论相符合。

图 8 是 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}y\%\text{Eu}, 5\%\text{Tb}(y=1, 3, 5, 7, 9)$ 在 252 nm 激发波长下的 CIE 色度图。从图中可以看出, 通过调节 Eu^{3+} 的掺杂量, 荧光粉的颜色可以调控^[24], 从绿光区向白光区移动。荧光粉

(A) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}1\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$;
(B) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}3\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$;
(C) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}5\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$;
(D) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}7\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$;
(E) $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}9\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$;
的色坐标分别为 $(x=0.278, y=0.514)$, $(x=0.307, y=0.451)$, $(x=0.335, y=0.439)$, $(x=0.356, y=0.373)$, $(x=0.385, y=0.313)$ 其中 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}7\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}9\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的色坐标 $(x=0.356, y=0.373)$, $(x=0.385, y=0.313)$ 与标准白

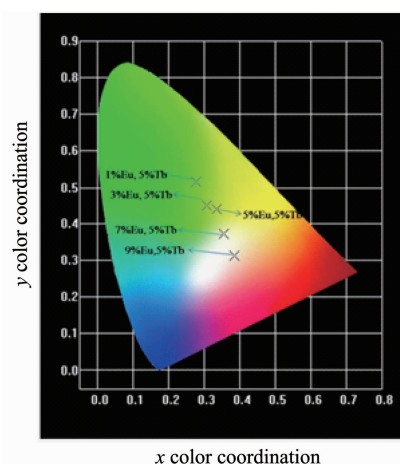


图 8 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}y\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$ 样品色坐标图

Fig.8 Chromaticity coordinate of $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}y\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}$ samples ($y=1, 3, 5, 7, 9$)

光的色坐标 $(x=0.33, y=0.33)$ 最为接近。

2.3 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 的形貌和能谱分析

图 9 为制备的 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 和 EDX 能谱图。由 SEM 图可以看出所制备的 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 纳米粒子成梭子状, 分散性良好, 不存在团聚现象, 粒径大约是 110 nm。由 EDX 图可知, 样品粒子主要由 O, Na, Mo, W, Lu 和 Eu 组成, Si 和 Au 则是衬底元素。

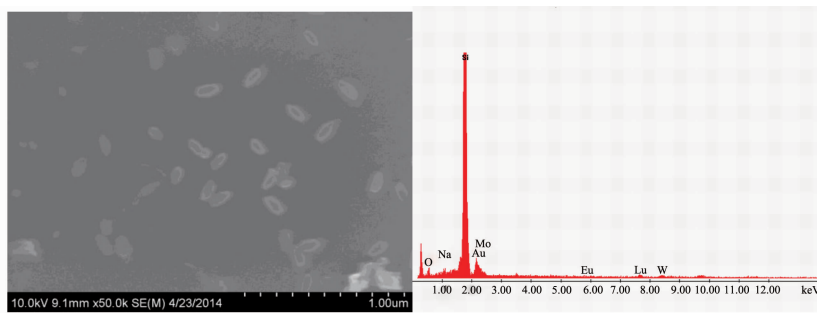


图 9 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 的扫描电镜图和 EDX 能谱图

Fig.9 SEM and EDX images of $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$

3 结 论

采用微乳液法制备了 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)/y\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}(y=1, 3, 5, 7, 9)$ 系列荧光粉。XRD 表明所制备的 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉为单相。 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:Eu}^{3+}$ 当 Eu^{3+} 离子物质的量分数为 8% 时 616 nm ($\lambda_{\text{ex}}=394$ nm) 处发射峰最强, 对应 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电子跃迁。在物质的量之比为 1:1 ($x=1.0$) 时, 394 和 466 nm 激

发下 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm) 发射峰达到最强。分别用 268, 394 和 466 nm 光激发 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$, 发光颜色呈现橙红色 $\rightarrow$ 黄色 $\rightarrow$ 淡黄色的变化趋势, 比较 394 和 466 nm 激发下的发射光谱, $I_{466} > I_{394}$ 这一结果表明所制备的 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}8\%\text{Eu}^{3+}$ 更适合与蓝光 LED 芯片相匹配, 可用作白光 LED 荧光粉。对于 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:}y\%\text{Eu}^{3+}, 5\%\text{Tb}^{3+}(y=1, 3, 5, 7, 9)$ 荧光粉而言, 当 $y=7$ 和 9 时正好落入白光区, 从而实现了光色可调。

参考文献:

- [1] SONG Guo-Hua(宋国华), MIAO Jian-Wen(缪建文), WANG Miao(王淼), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(11):1975-1980
- [2] Smets B M. *Mater. Chem. Phys.*, **1987**,**16**:283-299
- [3] LI Yan-Hong(李艳红), ZHANG Yong-Ming(张永明), MA Jing(马晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(6):1101-1104
- [4] ZHAO Jun-Feng(赵君凤), CHEN Qian(陈茜), RONG Chun-Ying(荣春英), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(7):1363-1367
- [5] Zhang G G, Wang J, Chen Y, et al. *Opt. Lett.*, **2010**,**35**:2382-2384
- [6] Jin Y, Zhang J H, Lu S Z, et al. *J. Phys. Chem.*, **2008**,**112**:5860-5864
- [7] Wang Y, Tu C Y, You Z Y. *J. Cryst. Growth*, **2005**,**285**:123-129
- [8] Lei F, Yan B, Chen H H. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**:7576-7584
- [9] Guo C, Wang S, Chen T, et al. *Appl. Phys. A*, **2009**,**94**:365-371
- [10] LIU Wei(刘伟), LI Xi-Lin(李西林), LIU Juan(刘娟), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**,**69**(13):1565-1569
- [11] Gu J, Zhu Y C, Li H B, et al. *Solid State Sci.*, **2010**,**12**:1192-1198
- [12] WANG Tao(王涛), JIN Yan-Jun(井艳军), ZHU Yue-Hua(朱月华), et al. *China Light Lighting*(中国照明电器), **2008**,**2**:16-20
- [13] Zheng Y H, You H P, Liu K, et al. *CrystEngComm.*, **2011**,**13**:3001-3007
- [14] MENG Xiao-Kang(孟小康), TAN Jing(谭颈), LEI Ting(雷婷), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(5):893-897
- [15] CHEN Qian(陈茜), SHI Yuan-Yuan(史元元), CHEN Ning-Yuan(陈宁远), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(2):233-238
- [16] Niu N, Yang P, He F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:10889-10899
- [17] Macalik L, Hanuza J, Jaque D, et al. *Opt. Mater.*, **2006**,**28**:980-988
- [18] Blasse, G. *Philips Res. Rep.*, **1969**,**24**,131
- [19] Liu X M, Lin C K. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**,**90**:81904-81913
- [20] BAI Chao-Hui(柏朝晖), LU Fei-Fei(卢菲菲), YU Jing-Jing(于晶晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(6):1003-1007
- [21] ZHANG Peng-Bin(张朋宾). *Thesis for the Master of Nanchang University*(南昌大学硕士论文). **2012**.
- [22] Chiu C H, Wang M F, Lee C S, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**,**180**:619-627
- [23] Wu Y T, Ding D Z, Pan S K, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**,**509**(25):7186-7191
- [24] Wu L, Zhang Y, Gui M Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:6463-6470