

亚微米级红色荧光粉 $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ 的水热合成及光谱特性

张 艳¹ 宫慧丽¹ 石士考^{*,1} 周 济² 叶建平³

(¹ 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050016)

(² 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

(³ 中国科学院化学研究所光化学重点实验室, 北京 100080)

关键词: 荧光粉; Eu^{3+} ; 水热合成; 钼酸盐

中图分类号: O612.1; O614.6; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)03-0563-04

Hydrothermal Synthesis and Spectral Properties of $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ Red Submicro-Phosphors

ZHANG Yan¹ GONG Hui-Li¹ SHI Shi-Kao^{*,1} ZHOU Ji² YE Jian-Ping³

(¹ College of Chemistry & Materials Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

(² Department of Materials Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(³ The Key Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract: The hyperfine red phosphors, $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$, were synthesized by hydrothermal and subsequent heat-treatment processes. The $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ phosphors show regular elliptical morphologies, and the particle sizes of 0.25~0.3 μm . The excitation spectra located at short-wavelength UV region belong to the interweave broad charge transfer bands of $\text{Mo}^{6+}\text{-O}^{2-}$ and $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$, and the three sharp lines around 395 nm, 465 nm and 535 nm are ascribed to the $\text{Eu}^{3+} 4f$ excitation transitions. All of the samples can be excited with near-UV 395 nm light and exhibit the characteristic red emission of $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition. The relative red emission intensities of the optimum phosphors reach two-fold as compared with that of the commercial phosphors. The submicro-phosphors may be applied as red phosphors for white light emitting diodes.

Key words: phosphor; Eu^{3+} ; hydrothermal synthesis; molybdate

20 世纪 90 年代, GaN 基发光二极管(LED)技术上的突破为白光 LED 的出现奠定了基础^[1-3]。白光 LED 作为一种新型固态照明光源已备受瞩目,它具有光效高,寿命长,无污染等优点^[4,5]。实现白光 LED 有多种方案,最理想的是将近紫外 LED 芯片与可被近紫外有效激发而发射红、绿、蓝三基色荧光体有机结合组成白光 LED^[6]。目前 390~410 nm 近紫外光

LED 已有商品,但是缺少可被这一范围近紫外光有效激发的红色荧光体。商品化的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 红色荧光体在近紫外光激发下,红色发光效率很低。因此研制白光 LED 用高效红色荧光体成为难点和热点。

近年来,人们发现在一些掺 Eu^{3+} 的具有白钨矿结构的钨钼酸盐中,在近紫外光激发下可以产生高效的红色荧光,它可以用作白光 LED 的红色荧光体^[7-9]。一

收稿日期:2008-11-18。收修改稿日期:2008-12-23。

国家自然科学基金(No.50472020)、河北省自然科学基金(No.08B012)及河北师大博士基金(No.L2006B15)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ssk02@mails.tsinghua.edu.cn

第一作者:张 艳,女,26 岁,硕士研究生;研究方向:发光材料。

方面,钨钼酸盐化学性质稳定,在近紫外区有宽而强的电荷转移吸收带,经过激发后其能量可通过无辐射跃迁传递给激活剂离子,是稀土 Eu^{3+} 的良好基质。另一方面, Eu^{3+} 因其特殊的 $4f$ 电子组态而具有独特的光谱性质,能发射单色性好、量子效率高的红色荧光^[10-13]。本课题组曾采用传统的高温固相反应,报导了具有白钨矿结构的 $(\text{Ca}, \text{Eu}, \text{M})(\text{WO}_4)_{1-z}(\text{MoO}_4)_z$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$) 钨钼酸盐在 395 nm 激发下,具有很高的发光效率,但产品的粒径较大而且团聚现象严重^[14]。本工作采用水热法制备了同样具有白钨矿结构的 $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ 红色荧光体,不仅明显改善了样品的形貌及粒径大小,而且具有较高的发光强度。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用水热反应法,首先将 Eu_2O_3 (99.99%, 北京有色研究院) 溶于硝酸制成 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 将 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市化学试剂四厂) 溶于去离子水配制成 Na_2MoO_4 溶液 ($0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。按照化学计量比将 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液滴加到 Na_2MoO_4 溶液中, 形成悬浊液, 接着将悬浊液转移至聚四氟乙烯反应釜中, 在 220°C 下进行水热反应, 然后将沉淀过滤、洗涤、烘干, 得到前驱体, 最后将前驱体在 700 或 800°C 下进行 3 h 煅烧, 得到白色粉末样品。

1.2 测试条件

采用德国 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定样品的晶体结构, 辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 线 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 工作电压和工作电流分别为 40 kV 和 150 mA , 接收狭缝为 0.6 mm , 扫描速度和扫描范围分别为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 及 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。利用日本日立 S-570 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的形貌和粒径大小, 测试加速电压为 20 kV 。应用 VARIAN Cary-Eclipse 500 型荧光分光光度计测定样品的荧光光谱, 测试时的激发狭缝和发射狭缝均保持为 2.5 nm 。用 Edinburgh-FL920 稳态及瞬态荧光光谱仪测定样品的荧光寿命。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 是水热反应不同时间, 经不同温度 (700 或 800°C) 煅烧所得 $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光体的 XRD 结果。从图中可以看出, 所有样品的特征衍射峰相同, 主衍射峰位于 $2\theta = 28.6^\circ$ 处, 其余衍射峰较弱。与 JCPDS

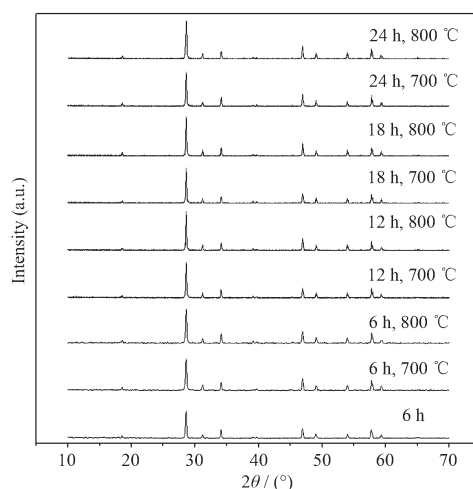


图 1 不同水热时间及煅烧温度所得样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples with various hydrothermal durations and calcination temperatures

标准卡片 PDF No. 29-0351 (CaWO_4) 对照, 结果表明它们都具有四方晶系的白钨矿 (Scheelite) 结构。水热反应所得前驱体已经形成白钨矿结构, 但衍射峰强度较弱 (图 1 中给出水热反应 6 h 的结果)。经过煅烧后样品的衍射峰强度明显增强。由图 1 还可以观察到, 水热反应时间及煅烧温度的不同对样品的结构没有明显影响。

2.2 样品的形貌分析

图 2 是水热反应不同时间所得前驱体, 经 800°C 煅烧后样品的扫描电镜照片。

随着水热反应时间的改变, 样品形貌发生很大变化。水热反应 6 h 制备的最终产品形貌大多不规则, 没有统一的形状, 粒径约在 $1 \mu\text{m}$ 左右。而当水热反应时间达到 12 h 后, 样品形貌呈比较规则的球形或椭圆形, 粒度分布较为均匀, 粒径约在 $0.25 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 之间。随着水热反应时间的进一步延长, 样品形貌仍呈较规则的椭圆形, 但出现一定的团聚现象。

2.3 样品的光谱性质

图 3 是经过不同水热反应时间及煅烧温度条件下制备 $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$)。它们的激发光谱形状实质上是相同的, 都是由位于 $200 \sim 350 \text{ nm}$ 紫外区的 2 个交叠的宽激发带和分布在 $350 \sim 550 \text{ nm}$ 的长波紫外-可见光区的几组 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 高能级跃迁锐激发谱线组成。位于 $200 \sim 350 \text{ nm}$ 紫外区的 2 个叠加的谱带, 实际上是由 1 个位于短波紫外区 ($200 \sim 280 \text{ nm}$) 的 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移带 (Charge Transfer band, CTB) 和位于中波紫外区 ($250 \sim 350 \text{ nm}$)

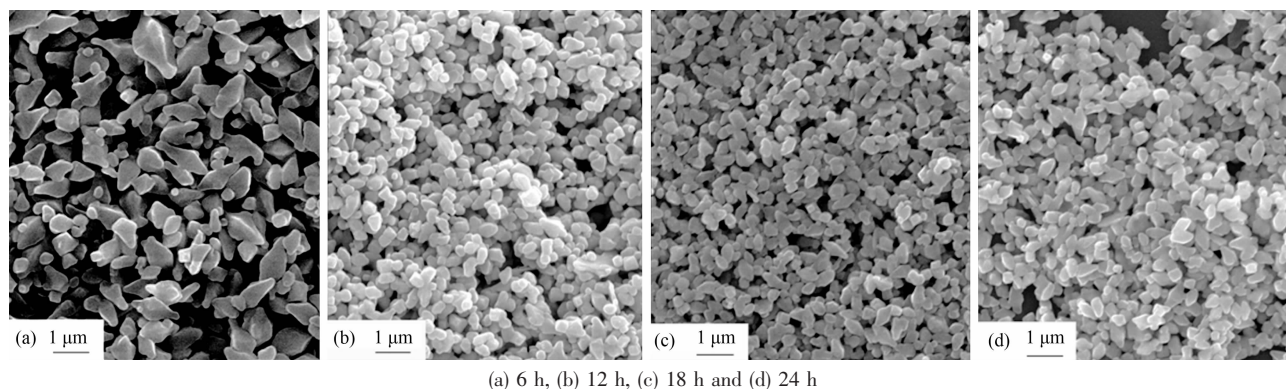
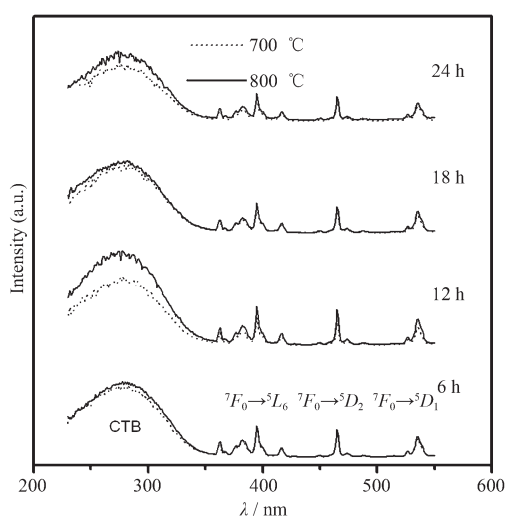


图2 水热反应不同时间经煅烧 800 °C 所得荧光体的扫描电镜照片

Fig.2 SEM micrographs of phosphors calcined at 800 °C with different hydrothermal durations

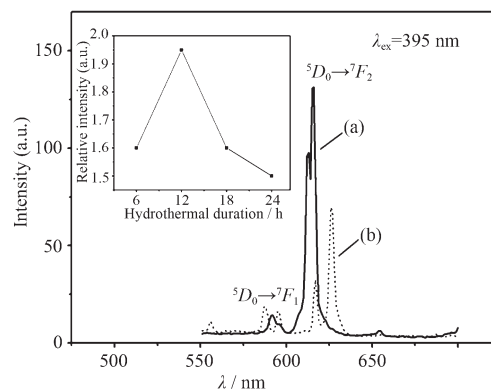
图3 不同水热反应时间及煅烧温度制备 $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ 的激发光谱Fig.3 Excitation spectra of $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ with different hydrothermal durations and calcination temperatures ($\lambda_{\text{em}}=615 \text{ nm}$)

的 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ CTB 所组成。位于长波紫外~可见光区 (350~550 nm) 的锐激发谱线归属于 Eu^{3+} 的 $4f\text{-}4f$ 特征高能级跃迁, 其中 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (395 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) 及 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (536 nm) 3 组谱线最强。由激发光谱还可以看出, 在相同水热反应时间、提高煅烧温度, 有助于样品荧光强度的提高; 但随着水热反应时间的延长, 煅烧温度的变化对样品的发光性能的影响逐渐减小。

在发光材料中, 发光中心与晶格的耦合情况有黄昆因子 S 很大的强耦合(如 MoO_4^{2-} 等基团)和 S 很小的弱耦合情况(如 Eu^{3+} 等)^[15]。在 $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ 红色荧光粉样品中, 强耦合的 MoO_4^{2-} 基团的 $\text{Mo}^{6+}\text{-O}^{2-}$ 的 CTB 占主导地位, 而弱耦合作用的 Eu^{3+} 的 CTB 占次要地位, 当激发 MoO_4^{2-} 基团的 $\text{Mo}^{6+}\text{-O}^{2-}$ CTB 时, 其吸

收的能量通过有效地无辐射跃迁传递给 Eu^{3+} , 产生 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1,2$) 跃迁红光发射。在发射光谱中(图 4), 样品的发射光谱特征相同, 为 Eu^{3+} 典型的特征发射。主发射峰位于 615 nm 附近, 归属于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 能级跃迁发射, 而位于 592 nm 附近的弱发射峰归属于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁。将不同水热反应时间所得前驱体经 800 °C 煅烧所得样品与商用红粉的荧光强度进行对比(图 4 内插图), 结果表明, 在近紫外 395 nm 激发下所有样品的相对红光发射强度都高于商用红粉的荧光强度(设商用红粉的荧光强度为 1), 其中水热反应时间 12 h 的荧光最强, 大约是商用红粉荧光强度的 2 倍。水热反应时间超过 12 h 后, 样品的荧光强度逐渐下降, 这可能与样品中出现一定的团聚现象有关。

另外还测量了水热反应 12 h 经过 800 °C 煅烧后样品的荧光寿命。其荧光衰减曲线如图 5 所示, 结

图4 $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ 与商用红粉的发射光谱及相对发射强度对比图Fig.4 Emission spectra of $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ (a) and commercial phosphors (b), and relative red emission intensities (inset) with different hydrothermal durations

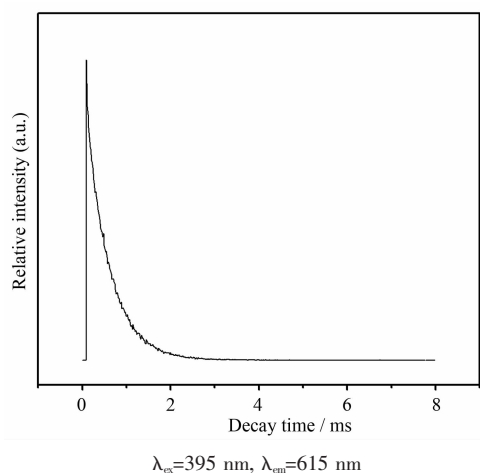


图5 $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ 样品的荧光衰减曲线

Fig.5 Fluorescence decay curve of $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$

果符合单指数衰减形式, 荧光寿命 τ 为 0.620 ms。

3 结 论

采用水热法制备的 $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ 红色荧光粉样品形貌得到了良好的改善, 粒度分布均匀, 粒径范围在 0.25~0.3 μm 之间。激发光谱由 Mo^{6+} - O^{2-} 和 Eu^{3+} - O^{2-} 交叠的 2 个 CTB 以及 Eu^{3+} 的 4f 能级的激发跃迁所组成, 其中 395 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), 465 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) 及 535 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) 3 组激发谱线最强。在近紫外 395 nm 激发下, 位于 615 nm 附近的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁红光发射最强。而样品优化比较看出, 水热反应 12 h 并经 800 $^\circ\text{C}$ 烧结所得样品的发射强度最高, 约为商用红粉的 2 倍。

参考文献:

- [1] Jia D, Hunter D N. *J. Appl. Phys.*, **2006**, **100**:113125(1)~113125(5)
- [2] Narukawa Y, Narita J, Sakamoto T, et al. *Phys. Stat.*, **2007**, **204**:2087~2093
- [3] LI Xue-Ming(黎学明), TAO Chuan-Yi(陶传义), KONG Ling-Feng(孔令峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(8):1409~1414
- [4] Wang Z L, Liang H B, Wang J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **89**:071921 1~3
- [5] Shi S K, Liu X R, Gao J, et al. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2008**, **69**:396~399
- [6] Sivakumar V, Varadaraju U V. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, **153**(3):H54~H57
- [7] Wang X X, Xian Y L, Shi J X, et al. *Mat. Sci. Eng. B*, **2007**, **140**:69~72
- [8] Liu J, Lian H Z, Shi C S. *Opt. Mater.*, **2007**, **29**:1591~1594
- [9] Kuzmicheva G M, Lis D A, Subbotin K A, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**, **275**:e1835~e1842
- [10] Nazarov M V, Tsukerblat B S, Popovici E J, et al. *Phys. Lett. A*, **2004**, **330**:291~298
- [11] Cludia A K, Hermi F B, Malta O L, et al. *J. Lumin.*, **2003**, **101**:11~21
- [12] Nazarov M V, Tsukerblat B S, Popovici E J, et al. *Solid State Commun.*, **2005**, **133**:203~208
- [13] Kim T, Kang S. *J. Lumin.*, **2007**, **122**~**123**:964~966
- [14] Shi S K, Gao J, Zhou J. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, **155**(7): H525~H528
- [15] Shionoya S, Yen W M. *Phosphor Handbook*. Boca Raton: CRC Press, **1998**.423