

不同方法制备 $\text{CaMoO}_4\text{:}0.05\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的对比研究

周贤菊* 陈 加 杨小东

(重庆邮电大学数理学院, 重庆 400065)

摘要: 分别以高温固相法、溶胶-凝胶法、水热法和共沉淀法合成 Eu^{3+} 掺杂的 CaMoO_4 红色荧光粉, 通过 X-射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FESEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、光致荧光光谱(PL)进行表征, 考察荧光粉晶相、形貌及发光性能对制备方法的依赖性。实验表明, 由于 Ca^{2+} 的半径(0.099 nm)与 Eu^{3+} 半径(0.094 7 nm)大小相差不大, Eu^{3+} 容易取代 Ca^{2+} 的位置进入晶格, Eu^{3+} 掺杂的 CaMoO_4 在晶体结构上保持白钨矿结构。FESEM 结果表明: 未经后处理的水热法所得样品为片状、多孔结构; 高温固相法所得样品尺寸大、团聚严重; 溶胶-凝胶法所得样品分散度好、呈条形结构; 共沉淀法所得样品形貌、尺寸比较均一。荧光光谱显示, 四种样品发光强度差异很大, 共沉淀法制得样品的发光强度为未经后处理的水热法制得样品的 6~7 倍, 该现象主要是由样品形貌及表面缺陷的差异引起的。

关键词: $\text{CaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$; 荧光粉; 制备方法; 发光性能; 表面形貌

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)05-0932-05

Comparison of $\text{CaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$ Red Phosphors Prepared by Different Synthesis Methods

ZHOU Xian-Ju* CHEN Jia YANG Xiao-Dong

(Department of Mathematics and Physics, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

Abstract: $\text{CaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$ red emitting phosphors were prepared by solid-state reaction, sol-gel, hydrothermal and co-precipitation methods. The obtained powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electronic Microscope (FESEM), Fourier Transform infrared spectrometry (FTIR) and Photoluminescence (PL) spectra. The results of XRD show that all the samples prepared by different methods keep the structure of CaMoO_4 because of the radii of Eu^{3+} and Ca^{2+} are very close. FESEM micrographs illustrate that the morphology of the four samples shows a big difference. The emission intensity of the sample derived by hydrothermal method is the lowest, which is only 1/6 of that of the sample obtained by co-precipitation method. The difference in emission intensity is mainly caused by the different morphology and the defects on the surfaces of the samples derived by various synthesis methods.

Key words: $\text{CaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$; phosphors; synthesis method; luminescence; morphology

0 引 言

1974 年范尔斯亨等先后合成了三基色稀土荧光粉, 使荧光灯有了新的突破^[1]。随后, 荧光粉发光设备被广泛运用于生活照明、公共安全、医疗卫生

等诸多领域。其中半导体白色发光二极管(Light Emitting Diodes, 简称 LED)作为一种新型固态照明器件, 具有发光效率高、性能稳定、寿命长、响应快、体积小、无辐射无污染等优点, 被称为第四代照明光源^[2-3]。而荧光粉是制作高性能白光 LED 的关键材

收稿日期: 2011-10-18。收修改稿日期: 2011-11-28。

国家自然科学基金(No.20903123); 教育部重点项目(No.211154); 重庆市自然科学基金(No.CSTC2010BA4009, CSTC2011jjA1425); 重庆邮电大学研究生优质课程建设及本科生创新计划资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhouxj@cqupt.edu.cn

料,LED的发光效率很大程度上依赖于荧光粉的微观结构与发光性能^[4-5]。研究荧光粉的微观形貌对发光性能的影响意义深远。

CaMoO_4 为白钨矿结构,而且是自激活荧光体,容易形成复合离子发光中心。由于其稳定的物理化学性质,被视为一种优秀的基质材料,在白光LED用荧光粉的研发中越来越受到人们的重视。并且, CaMoO_4 制备方便,可通过高温固相法^[6]、燃烧法^[7]、共沉淀法^[8]、共沉淀-熔盐^[9]、水解^[10]等^[11]多种方法得到。这些方法各有优缺点,所得样品形貌差异很大,对发光性能的影响也是各不相同。到目前以止,尚没有就 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发光性能对制备方法依赖性的系统研究。Zhou 等发现 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 粉体的性能与制备方法密切相关^[12]。本文采用固相法、溶胶-凝胶法、水热法和共沉淀法制备了 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉,并对粉体样品进行 XRD、FESEM、FTIR、PLE 和 PL 表征,对比研究了不同制备方法所得样品的微观形貌和发光性能。

1 实验部分

1.1 试剂

Eu_2O_3 (99.99%)、 MoO_3 (AR)、 CaCO_3 (AR)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (AR)、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (AR)、柠檬酸 (AR)、丙烯酰胺 (AR)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (AR)、过硫酸氢 (AR)、 Na_2MoO_4 (AR)。其他试剂包括稀硝酸、稀氨水和去离子水。

1.2 样品合成

采用高温固相法、溶胶-凝胶法、水热法和共沉淀法合成了 $\text{CaMoO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉。具体制备过程如下:

1.2.1 高温固相法

将 Eu_2O_3 、 MoO_3 和 CaCO_3 按比例放入研钵中,研磨 20 min,转移至坩埚中在马弗炉以 500 °C 煅烧 2 h,自然冷却至室温,研磨后再放入马弗炉中以 800 °C 煅烧 4 h,自然冷却后即得样品。

1.2.2 溶胶-凝胶法

将 Eu_2O_3 用适量稀硝酸溶解至澄清,向所得溶液中依次加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 、柠檬酸、丙烯酰胺、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺和过硫酸氢,搅拌溶解直至透明,在 80 °C 水浴中加热,形成凝胶。放入干燥箱中 120 °C 干燥 24 h 得到前驱物。前驱物研磨后经 500 °C 煅烧 2 h 后冷却研磨再 800 °C 煅烧 4 h,自然冷却后得目标化合物。

1.2.3 水热法

将 Eu_2O_3 用适量稀硝酸溶解至澄清,得 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,再加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶解,将所得硝酸盐溶液加入适当过量的 Na_2MoO_4 溶液中,用稀氨水调节 pH 为 11~12,磁力搅拌均匀后转入内衬为聚四氟乙烯的水热反应釜中,180 °C 烘箱内放置 48 h,自然冷却后分离、去离子水洗涤、干燥后得白色粉末,120 °C 烘箱中干燥 24 h 即得样品。

1.2.4 共沉淀法

将 Eu_2O_3 用适量稀硝酸溶解至澄清,溶液加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶解,将所得硝酸盐溶液在磁力搅拌器下缓慢滴入 Na_2MoO_4 溶液中,继续搅拌 30 min 后将所得白色沉淀过滤、干燥,经 500 °C 2 h 和 800 °C 4 h 煅烧,自然冷却后即得目标样品。

1.3 分析与表征

采用北京普析公司的 XD-2 型 X-射线衍射仪进行分析,使用 Cu 靶, $K\alpha$ 线, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$,管电压为 36 kV,管电流 20 mA,扫描速度为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用场发射扫描电镜 (FESEM, JSM-6700F, JEOL Japan) 观察样品形貌。傅立叶变换红外光谱在 PE 公司的 spectrum 65 红外分光光度计上记录,采用 KBr 压片技术采集光谱。样品的荧光激发和发射光谱在 Fluorosens 9000 荧光光谱仪上测量,激发光源为 150 W 氙灯,探测器为 Shimidazu CR131 型光电倍增管。所有测试都在室温下完成。

2 结果与讨论

图 1 为不同制备方法得到的 $\text{CaMoO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 白色粉末的 XRD 图。从图中可以看出,所有样品衍射峰的个数、位置、强度和半高宽均无明显差异。结果表明:4 种方法所制得的样品,包括水热法未经热处理的样品,与 CaMoO_4 的 PDF 标准卡片 (PDF No. 29-0351) 一致,是四方晶系的白钨矿结构,空间点群为 $I4_1/a$ [88]。其中钼原子与 4 个氧原子配位,形成 $[\text{MoO}_4]$ 团簇,为四面体结构;钙原子与 8 个氧原子配位,形成 $[\text{CaO}_8]$ 团簇,为偏三角面体结构^[13]。并且,XRD 结果没有发现其他衍射峰,说明所制备样品中无其他杂相,掺杂的 Eu^{3+} 取代了 Ca^{2+} 的位置进入晶格,且对 CaMoO_4 的结构不产生明显影响。

图 2 给出了 4 种制备方法所得 $\text{CaMoO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 样品的 SEM 图。从图中可以看出,4 种制备方法所得荧光粉的形貌差异很大。其中固相法所得

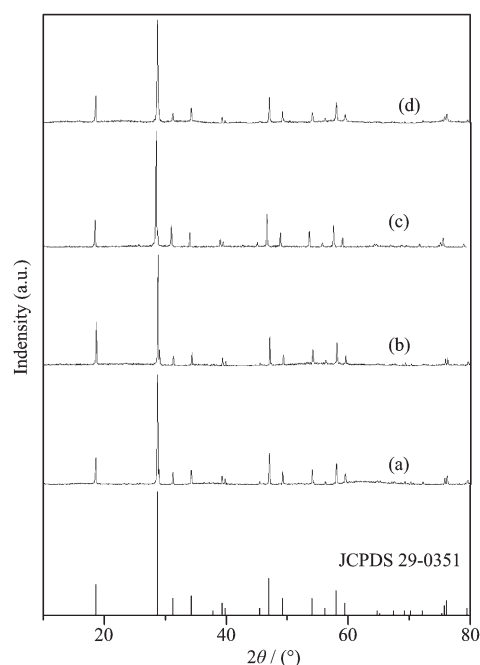


图1 固相法 (a), 溶胶-凝胶法 (b), 水热法 (c) 和共沉淀法 (d) 所得 $\text{CaMoO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图与 CaMoO_4 标准卡片 (PDF No.29-0351)

Fig.1 XRD patterns of $\text{CaMoO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ prepared by solid-state reaction (a), sol-gel (b), hydrothermal (c) and co-precipitation (d) methods

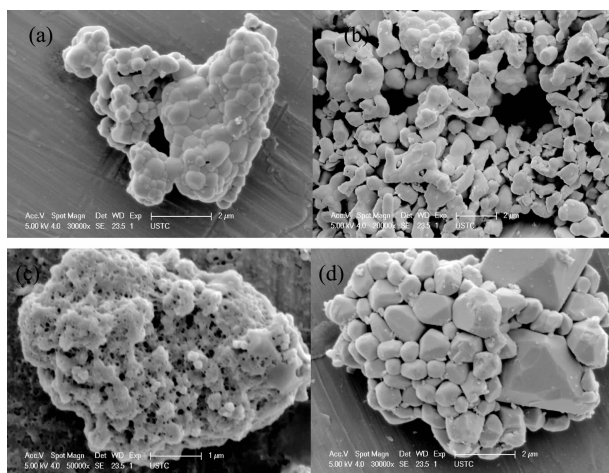


图2 固相法 (a), 溶胶-凝胶法 (b), 水热法 (c) 和共沉淀法 (d) 所得 $\text{CaMoO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 粉末的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of $\text{CaMoO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ prepared by solid-state reaction (a), sol-gel (b), hydrothermal (c) and co-precipitation (d) methods

样品颗粒形貌为球形, 颗粒尺寸分布不均一, 且颗粒团聚程度非常高。溶胶-凝胶法所得粉体为不规则的条状颗粒, 长度在 $1\sim3\ \mu\text{m}$ 之间, 其分散度明显高于固相法所得样品, 这是因为凝胶中含有大量液相或气孔, 使得在热处理过程中不易使粉末颗粒产

生严重团聚^[14]。水热法是制备微孔材料的一种常用方法^[15], 该研究中使用水热法制备的荧光粉粉末没有经过后期高温煅烧过程, 样品呈片状结构, 且多孔蓬松, 片体长度在 $5\sim6\ \mu\text{m}$ 范围。共沉淀法制备的样品形貌容易控制^[16], 该研究使用共沉淀法所得样品颗粒形状较一致, 均呈多面体, 有向球形发展的趋势, 但颗粒的尺寸分布不均一, 个别较大颗粒尺寸达 $4\ \mu\text{m}$, 平均粒径约 $1\ \mu\text{m}$ 。该样品的形状类似 Marques 等^[17]使用 complex polymerization 方法制备的有序纳米 CaMoO_4 。

图3为4种制备方法所得样品的傅立叶变换红外光谱图。4个样品所得光谱几乎相同, 位于 $430\ \text{cm}^{-1}$ 的弱峰为 O-Mo-O 键的反对称弯曲振动, 位于 $823\ \text{cm}^{-1}$ 的强峰归属为 Mo-O 键的反对称伸缩振动^[13,17]。位于 $1638\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为水分子 H-O-H 的弯曲振动峰^[11], 而位于 $3450\ \text{cm}^{-1}$ 的宽峰则是水分子的伸缩振动^[18-19]。因为4个样品中除水热法制备的样品是在 $120\ ^\circ\text{C}$ 干燥 1 d 外, 其余3个样品均经过 $800\ ^\circ\text{C}$ 高温煅烧, 样品本身含水的可能性不大, 且4个样品水分子伸缩振动峰相似, 说明该水分子可能是在 KBr 压片研磨过程中吸收空气中的水而导致的。

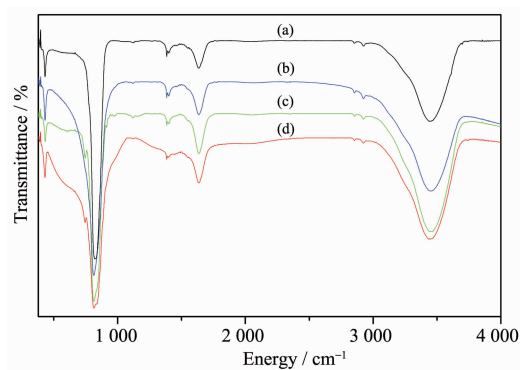


图3 水热法 (a), 高温固相法 (b), 溶胶-凝胶法 (c) 和共沉淀法 (d) 所得 $\text{CaMoO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 样品的傅立叶变换红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of $\text{CaMoO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ prepared by hydrothermal (a), solid-state reaction (b), sol-gel reaction (c) and co-precipitation (d) methods

图4分别给出了使用4种不同制备方法所得 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的荧光激发和发射光谱。其中, 图4(1)是以位于 $615\ \text{nm}$ Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁作为监测波长所得到的激发光谱。从图中可以看出, 由不同方法制备的4种 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发峰的位置、形状都非常相似, 但强度差异很大。

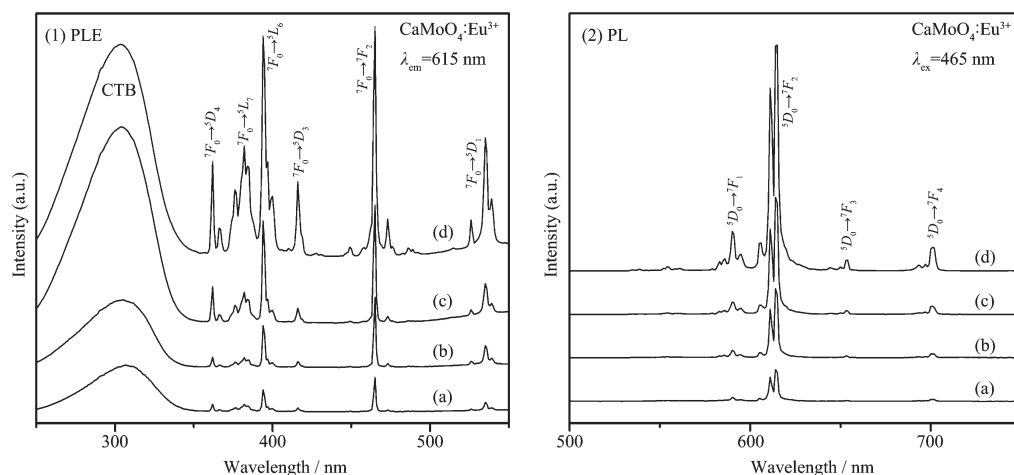


图4 水热法 (a), 固相法 (b), 溶胶-凝胶法 (c) 和共沉淀法 (d) 制备的 $\text{CaMoO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 粉体的激发光谱(1)和发射光谱(2)
Fig.4 Photoluminescence excitation PLE (1) and photoluminescence PL (2) spectra of $\text{CaMoO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ phosphors prepared by hydrothermal (a), solid-state reaction (b), sol-gel (c) and co-precipitation (d) methods

其中, 未经后处理的水热法所得样品的相对强度最弱, 而共沉淀法所得样品的相对强度最强, 前者的强度不足后者的 1/6。所有样品的激发光谱均由 2 个部分组成, 即: 位于 350 nm 以前的从 250 nm 跨度到 350 nm 的宽峰, 对应于 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 和 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移带(charge transfer band, CTB)和位于 350 nm 以后的 Eu^{3+} 的特征激发峰, 对应于 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (362 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ (382 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_2$ (465 nm) 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (535 nm)。CTB 对光有着很强的吸收, 形成了宽而强的激发带。 $f-f$ 跃迁为锐线谱, 有多个峰值, 且 465 nm 激发峰强度略大于 394 nm 的激发峰。这些结果与其他研究^[20,21]相符。

类似于激发光谱, 发射光谱(图 4(2))的相对强度也强烈依赖于制备方法。未经后处理的水热法所得样品的发光强度最低, 为共沉淀所得样品发光强度的 1/7。该发射光谱记录到 4 组 Eu^{3+} 离子 $f-f$ 跃迁, 分别对应于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (590 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (654 nm) 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (700 nm)。其中, 电偶极跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 最强, 其余 3 组跃迁都非常弱, 这有利于荧光粉的色纯度。四方晶系的 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发射光谱中电偶极跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的强度明显大于磁偶极跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的强度, 说明 Eu^{3+} 处在非反演对称中心位置^[22], 与 XRD 结果相符。

激发光谱和发射光谱结果显示, 荧光粉的发光强度强烈依赖于制备方法。不同制备方法所得样品的形貌不同, 水热法所得样品由于没有经过后期热处理(高温煅烧), 其颗粒为片状结构, 且颗粒尺寸最大, 达 5~6 μm 。并且, 颗粒多孔蓬松, 有着很大的比

表面积, 单位体积晶体表面也存在相对大量的晶格缺陷, 不利于发光。而固相法所得样品虽然呈球形, 但团聚程度太高, 分散性不好, 也不利于发光。因此, 在该实验中, 未经后处理的水热法和固相法所得样品的发光强度明显低于颗粒形貌为条状或多面体的分散性较好的溶胶-凝胶法和共沉淀法所得样品。

3 结 论

采用固相法、溶胶-凝胶法、水热法和共沉淀法所得到的 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉体均为白钨矿结构, 稀土离子掺杂对其结构没有影响。但 4 种样品的形貌差异很大, 固相法所得样品团聚程度高, 已不存在单独的颗粒; 溶胶-凝胶法所得样品分散好, 样品呈条状; 未经后处理的水热法所得样品为蓬松多孔的片状结构而共沉淀法制备的样品颗粒呈多面体结构, 但粒径分布不均匀。4 种样品的红外光谱表明其化学组分相同。对比 4 种样品的发光性能发现, 不同样品均在 592 nm 和 615 nm 出现 $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ 的特征发射峰, 但发射强度各有不同, 共沉淀法所得样品发光强度最高而未经后处理的水热法所得样品发光强度最低, 前者为后者的 6~7 倍, 造成这一现象最主要的因素为制备方法引起的样品形貌及表面缺陷对发光性能的影响所致。

参考文献:

- [1] Ponce F A, Bour D P. *Nature*, **1997**, **386**:351-359
- [2] SUN Jia-Yao(孙家跃), DU Hai-Yan(杜海燕), HU Wen-Xiang

- (胡文祥). *Solid Luminescent Materials* (固体发光材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.
- [3] Nakamura S, Fasol G. *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Laser*. Berlin: Springer, **1997**.
- [4] Wang Z L, Liang H B, Wang J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**89**:1-3
- [5] CAO Fa-Bin(曹发斌), TIAN Yan-Wen(田彦文), CHEN Yong-Jie(陈永杰), et al. *Mater. Revi. (Cailiao Daobao)*, **2008**,**22** (6):104-107
- [6] Hu Y S, Zhuang W D, Ye H Q. *J. Rare Earth*, **2004**,**22**:821-824
- [7] Yang P, Yao G Q, Lin J H. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**7**:389-391
- [8] WANG Xi-Gui(王喜贵), BO Su-Ling(薄素玲), NA Mi-La(娜米拉), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fengxi)*, **2010**,**30**(1):22-25
- [9] JIN Shuai(金帅), XIA Zhi-Guo(夏志国), ZHAO Jin-Qiu(赵金秋). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(1):25-29
- [10] Parchur A K, Ningthoujam R S, Rai S B, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**:7595-7601
- [11] BI Jian(毕剑), YU Ping(余萍), GAO Dao-Jiang(高道江), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(11):1996-2000
- [12] Zhou Y H, Lin J, Yu M, et al. *Mater. Lett.*, **2002**,**56**:628-636
- [13] Marques V S, Cavalcante L S, Sczancoki J C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:4752-4768
- [14] QIAO Ying-Jie(乔英杰), XU Chong-Quan(徐崇全), QIANG Liang-Sheng(强亮生). *Synthesis and Preparation of Materials* (材料合成与制备). Beijing: National Defense Industry Press, **2010**.
- [15] XU Hui(徐惠), ZHANG Si-Fan(张斯凡), LIU Xiao-Yu(刘小育), et al. *Chinese. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2008**, **25**(11):1255-1258
- [16] DING Hong-Yan(丁洪岩), SUN Jiang-Ting(孙江亭), LIU Wei(刘威), et al. *Chinese J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2011**, **32**(5):456-460
- [17] Marques A P A, Motta F V, Leite E R, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**,**104**:043505
- [18] XIE Hao(谢浩), PEI Jing-Cheng(裴景成), YUAN Li-Jian(元利剑), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fengxi)*, **2010**,**30**(5):1198-1201
- [19] Tomaszewicz E, Dabrowska G, Kaczmarek S M, et al. *J. Non-cryst. Solids*, **2010**,**356**:2059-2065
- [20] FENG Yi-Zhi(冯玉芝), PENG Gui-Hua(彭桂花), LIANG Zhen-Hua(梁振华), et al. *J. Guangxi Normal Univ.: Nat. Sci. Ed. (Guangxi Shifan Daxue Xuebao)*, **2010**,**28**(2):83-86
- [21] CHEN Xue-Bing(陈雪冰), SHAO Zhong-Bao(邵忠宝), TIAN Yan-Wen(田彦文), et al. *J. Northeastern Univ.: Nat. Sci. (Dongbei Daxue Xuebao)*, **2011**,**32**(1):106-109
- [22] Zhou X J, Zhou T H, Li Y M, et al. *Appl. Mechan. Mater.*, **2012**,**117-119**:1323-1329