

NaY(WO₄)₂:Eu³⁺/Tb³⁺/Tm³⁺白色荧光粉的制备与发光性能

刘 艳 姜营营 刘桂霞* 王进贤 董相廷 于文生

(长春理工大学化学与环境工程学院,应用化学与纳米技术吉林省高校重点实验室,长春 130022)

摘要: 采用溶剂热法合成了一种单一相白色荧光粉 NaY(WO₄)₂:Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线能谱(EDS)及荧光光谱(PL)对制备的系列样品的物相、形貌和荧光性质进行了表征。结果表明:在荧光粉 NaY(WO₄)₂:x%Eu³⁺, 4% Tb³⁺, 1%Tm³⁺(x=5, 10, 15, 20)中,随着 Eu³⁺掺入量的增加,发光从绿光区进入白光区。同时观察到 Tb³⁺到 Eu³⁺的有效能量传递。

关键词: NaY(WO₄)₂; 溶剂热; 发光; 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(2013)02-0277-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.050

Preparation and Luminescence Properties of NaY(WO₄)₂:Eu³⁺/Tb³⁺/Tm³⁺ White Light Phosphors

LIU Yan JIANG Ying-Ying LIU Gui-Xia* WANG Jin-Xian DONG Xiang-Ting YU Wen-Sheng

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology,

Key Laboratory of Applied Chemistry and Nanotechnology at Universities of Jilin Province, Changchun 130022, China)

Abstract: NaY(WO₄)₂ co-doped with Eu³⁺, Tb³⁺ and Tm³⁺ ions white light phosphors were synthesized by solvothermal method. The morphology, phases and optical properties were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), and photoluminescent (PL) spectroscopy. The results indicated that in the systems of NaY(WO₄)₂:x%Eu³⁺, 4%Tb³⁺, 1%Tm³⁺ (x=5, 10, 15, 20) phosphors, with the increase of the doped concentration of europium ions, the emission color of the co-doped NaY(WO₄)₂ phosphors can be tuned precisely from green to white. At the same time, a very efficient energy transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺ can be observed.

Key words: NaY(WO₄)₂; solvothermal; luminescence; energy-transfer

0 引 言

稀土发光材料领域中,真空紫外光激发的荧光材料的研究在过去的几十年里已经成为一个重要的课题。近年来,随着白光 LED 的发展,如何产生量子效率更高更环保的白色荧光粉已成为研究的重中之重。而用近紫外 LED 芯片激发红、绿、蓝三色荧光粉组合成白光,是目前实现白光 LED 的一种很有发展前途的方法。然而如果采用多相荧光粉混合来

实现白光,荧光粉混合物之间将存在颜色再吸收和配比调控问题,流明效率和色彩还原性能受到较大影响,因此,在单一基质中实现白光发射具有重要的意义。早在 2004 年, Kim^[1]就报道了有关 Sr₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺单一相白光荧光粉的研究。之后, Ma^[2]等采用高温固相法合成(Y_{0.95-x}Tm_{0.01}Tb_xEu_{0.04})₂GeO₅ 荧光粉,发现随着 Tb³⁺掺入量的增加,荧光粉实现从冷白光到暖白光的转变。Sotiriou^[3]以 Y₂O₃ 为基质,研究了 Eu³⁺/Tb³⁺双掺的荧光粉的发光性能。发

收稿日期:2012-06-27。收修改稿日期:2012-10-06。

国家自然科学基金(No.51072026, 50972020)和吉林省科技发展计划(No.20090528)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liuguixia22@yahoo.com.cn

现随着 Eu^{3+} 浓度的增加, 发光由绿光向红光过渡, 同时, 研究了 Tb^{3+} 向 Eu^{3+} 的能量传递过程。目前, 利用近紫外 LED 芯片发出的近紫外光激发 RGB 三基色荧光粉是得到白光的主要实现形式之一^[4]。Shang^[5]制备了 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:0.10\text{Tm}^{3+}, 0.10\text{Tb}^{3+}, z\text{Eu}^{3+}$ ($z=0\sim0.20$) 荧光粉, 在用 UV-InGaN LED 发射波长 (360 nm) 激发下, 荧光粉同时产生三基色——红(Eu)、绿(Tb)、蓝(Tm)色发光, 复合发射白光。

钨酸盐作为固体材料的一个重要组成部分, 其优异的光学、电学等性能使其在闪烁晶体、激光介质、催化等领域有着重要的应用价值^[6]。钨酸盐发光材料中的钨酸根可以有效吸收紫外线 (UV)、X 射线等能量, 并传递给激活离子, 使荧光粉具有特殊性质的发光, 并且控制掺杂稀土离子的种类及浓度可实现单一基质中多色发光, 这对研制单一相白色荧光粉具有重要的意义。钨酸盐体系中的复式钨酸钠盐 $\text{NaRE}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{RE}=\text{Gd}, \text{La}, \text{Y}$) 具有类似于 CaWO_4 的白钨矿结构, 该结构的材料具有很好的热稳定性及化学稳定性, 同时具有很好的光学性能, 过往一直被用作激光材料^[7-8]。然而, 最近几年, 人们开始研究稀土离子掺杂复式钨酸盐荧光粉, 但是大多研究都是针对单一稀土离子的掺杂, 特别是 Eu^{3+} 掺杂的复式钨酸盐红色荧光粉颇多。例如: Eu^{3+} 掺杂的 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ^[9], $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ ^[10-13], $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ ^[14], $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2-x(\text{MoO}_4)_x$ ^[15] 等红色荧光粉。另外, Eu^{3+} 单掺也能获得白色荧光粉, Zheng^[16]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 ($x=0.317, y=0.267$)。

本文采用溶剂热法合成了 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ ($x=5, 10, 15, 20$) 系列荧光粉, 研究 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 在 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 纳米材料中的发光机理及能量传递过程, 通过调节 Eu^{3+} 的掺入量实现多色发光和白色发光, 从而获得单一相白色荧光粉。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氧化钇、氧化钬、氧化铽、氧化铪 (纯度: 99.99%, 上海跃龙有色金属有限公司), 钨酸钠 (纯度: 99.50%, 国药集团化学试剂有限公司), 乙二醇 (纯度: 96.0%, 北京化工厂), 无水乙醇 (纯度: 95.0%, 天津市富宇精细化工有限公司), 浓硝酸 (纯度: 分析纯, 北京化工厂)。

1.2 样品的制备

1.2.1 稀土硝酸盐的制备

称取一定量的 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Tb_4O_7 和 Tm_2O_3 分别加入 5 mL 浓度为 $15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液中, 加热使其完全溶解。继续加热, 除去多余的硝酸, 待冷却到室温, 结晶、加入去离子水溶解、定容, 配制成 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸钇溶液、 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铕溶液、 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铽溶液和 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铪溶液, 备用。

1.2.2 稀土掺杂的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 荧光粉的制备

取 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸钇溶液、 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铕溶液、 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铽溶液、 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铪溶液按照一定物质的量比 ($n_{\text{Y}}:n_{\text{Tm}}:n_{\text{Tb}}:n_{\text{Eu}}=90:1:4:5, 85:1:4:10, 80:1:4:15, 75:1:4:20$) 混合, 混合均匀后加入 8 mL 乙二醇, 连续搅拌 20 min, 得溶液 A; 称量 0.659 7 g 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加适量去离子水溶解, 得溶液 B。溶液 A 和 B 中 $V_{\text{乙二醇}}:V_{\text{水}}=1:4$ 。将溶液 B 逐滴滴加到溶液 A 中, 继续搅拌 30 min 后, 移入反应釜中, 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的水热条件下反应 16 h, 取釜, 待反应釜温度降至常温后, 离心分离 ($8\text{ }000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}, 5\text{ min}$), 分别用去离子水和乙醇洗涤若干次, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 12 h, 得到样品。

1.3 测试仪器

采用 XD-2X 型 X 射线衍射仪进行物相分析和晶体结构分析, 使用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 波长为 $0.154\text{ }056\text{ nm}$, 采用 Ni 做滤波片。工作电流和电压分别是 20 mA , 30 kV , 扫描速度、步长和衍射范围分别是 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 、 0.1° 和 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。样品的形貌通过 FEI 公司的 XL-30 型场发射环境扫描电子显微镜进行观察。采用日本 HITACHI 公司的 F-7000 型荧光光谱仪对样品的发光性能进行测试分析, 测量范围为 $200\sim 800\text{ nm}$, 扫描速率为 $1200\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 步长为 0.2 nm , 采用 Xe 灯做激发源。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为溶剂热法合成的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ ($x=5, 10, 15, 20$) 的 XRD 图。从图中可以看出, 在 (101)(112)(004)(200)(211)(204)(220)(116)(312)(224)(208) 等处出现了一系列的衍射峰, 与标准卡片 (PDF No.48-0886) 完全吻合, 最强衍射峰位于 (112) 晶面处, 说明合成的样品为四方晶系 ($a=b=0.520\text{ }5\text{ nm}$, $c=1.125\text{ }1\text{ nm}$) 的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 和

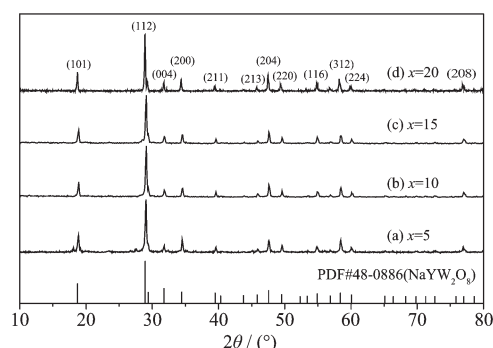


图1 PDF卡片(No.48-0886)和样品 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}$, $4\%\text{Tb}^{3+}$, $1\%\text{Tm}^{3+}$ 的 XRD 图

Fig.1 PDF card (No.48-0886) and XRD patterns of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}$, $4\%\text{Tb}^{3+}$, $1\%\text{Tm}^{3+}$ samples

Tm^{3+} 对 Y^{3+} 的取代没有显著的改变 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 的晶相结构,空间点群 $I4_1/a(88)$ 。晶型很好,物相单一,没

有任何杂峰相。

2.2 扫描电镜和能谱分析

图2为 180°C , 16 h 溶剂热法合成的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:5\%\text{Eu}^{3+}$, $4\%\text{Tb}^{3+}$, $1\%\text{Tm}^{3+}$ 在不同放大倍数下的 SEM 照片,从照片中可以看出,样品呈立方体结构,表面比较光滑,粒径为 400 nm 左右。

为了进一步确定所制得的样品的组成,对其进行了 EDS 分析。如图3所示,可以观察到 W、O、Na、Y、Si 和 Au 元素的谱峰,因为样品中 Eu、Tb、Tm 的掺入量较少,所以只见很弱的 Eu 的谱峰,而未见 Tb、Tm 的谱峰。而 Si、Au 元素来源于制样过程,因为样品是滴在 Si 片上经过镀金膜后进行测试的。W、O、Na 和 Y 4 种元素来自于样品,结合前面的 XRD 分析,认为合成样品为稀土掺杂的 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 。

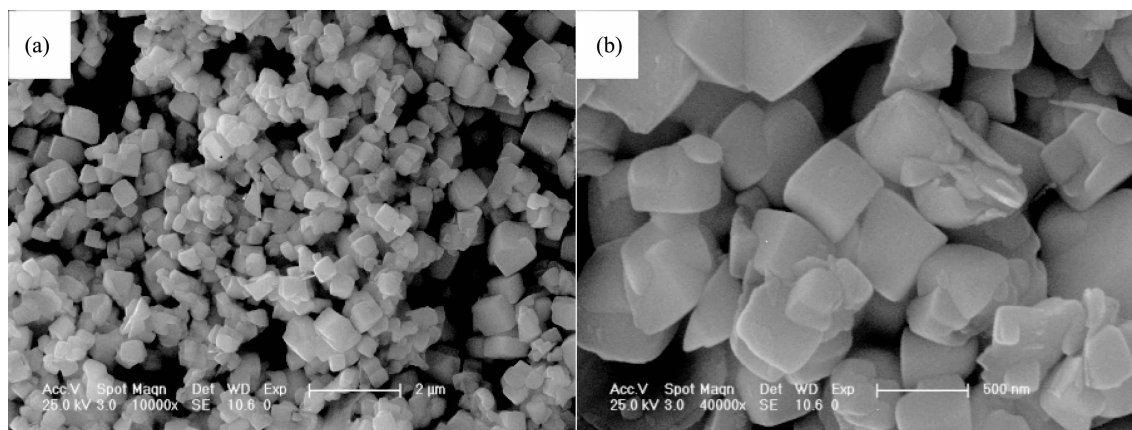


图2 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:5\%\text{Eu}^{3+}$, $4\%\text{Tb}^{3+}$, $1\%\text{Tm}^{3+}$ 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:5\%\text{Eu}^{3+}$, $4\%\text{Tb}^{3+}$, $1\%\text{Tm}^{3+}$

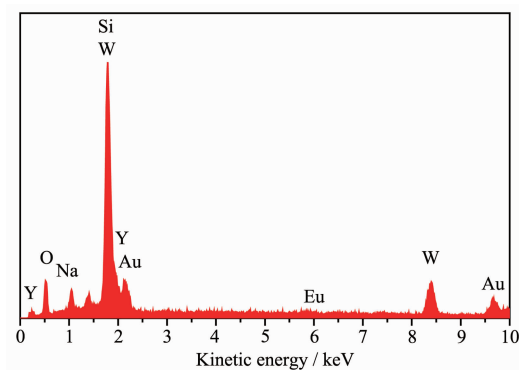


图3 样品的 EDS 谱图

Fig.3 EDS pattern of samples

2.3 荧光光谱分析

图4为 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}$, $4\%\text{Tb}^{3+}$, $1\%\text{Tm}^{3+}$ ($x=5, 10, 15, 20$) 荧光粉在室温下用 616 nm (对应于 Eu^{3+} 的

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁)作为监测波长下的激发光谱图。该激发光谱是由一个宽的激发带和一组锐线峰两部分组成:200~300 nm 范围内有一个宽带峰 (中心波长位于 246 nm), 此宽带峰属于 WO_4^{2-} 的 $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ 跃迁。同时推测,由于 O^{2-} 的 $2p^6$ 上的电子易转移到 Eu^{3+} 的 $4f^6$ 的空轨道上产生 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移带^[17], 此宽带峰可能还有 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的贡献。应用 Jørgensen 提出的经验公式近似地估算 Eu^{3+} 的电荷转移带的位置大约为 228 nm^[18-19], 显然, 200~300 nm 这一宽带峰是 WO_4^{2-} 的电荷迁移带的跃迁和 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移带的跃迁重叠, 说明此宽带峰是 WO_4^{2-} 和 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷转移跃迁(CT)共同作用所引起的, WO_4^{2-} 与发光中心 Eu^{3+} 间存在能量传递: WO_4^{2-} 吸收的大部分能量传递给 Eu^{3+} , 使其非辐射跃迁至 5D_0 能级, 然后再跃迁到 7F_j 能级, 从而发出明亮的可见红光。350

nm 波长以后是一组很强的锐线峰, 是 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁(${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2, {}^5D_4, {}^5L_6, {}^5L_7$) 已清楚地标出。其最强锐线峰位于 395 nm, 对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 跃迁, 正好落在近紫外 LED 发射波长(380~410 nm)内。次强锐线峰位于 465 nm 处, 对应的是 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁, 说明 395 nm 处的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 跃迁相较于 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm)、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (362 nm)、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ (376 nm) 跃迁几率大。由图可知, 随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加, Eu^{3+} 的特征峰逐渐增强。

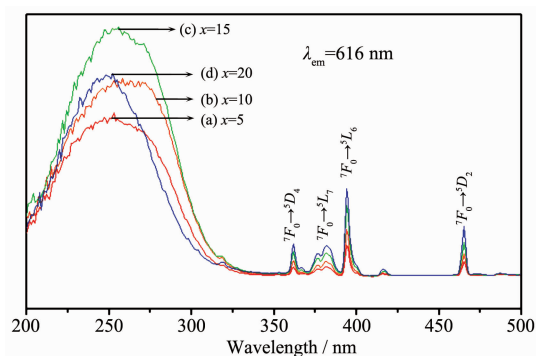


图 4 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ 样品的激发光谱图(监测波长为 616 nm)

Fig.4 Excitation spectra of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ samples ($\lambda_{\text{em}}=616$ nm)

在室温下用 545 nm (对应于 Tb^{3+} 的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁)作为监测波长所得的激发光谱如图 5 所示, 同样观察到 200~300 nm 范围内有一个很明显的宽的激发带, 这是由 WO_4^{2-} 的电荷转移跃迁(CT)所引起的。300~400 nm 范围内有一组较弱的峰, 是 Tb^{3+} 的 7F_5 态跃迁到不同激发态的 $f-f$ 跃迁, 即 ${}^7F_5 \rightarrow {}^5D_0$ (319 nm)、 ${}^7F_5 \rightarrow {}^5G_2$ (339 nm)、 ${}^7F_5 \rightarrow {}^5D_2$ (351 nm)、 ${}^7F_5 \rightarrow {}^5L_{10}$ (357 nm)、 ${}^7F_5 \rightarrow {}^5G_6$ (368 nm)、 ${}^7F_5 \rightarrow {}^5D_3$ (378 nm)。并且观察

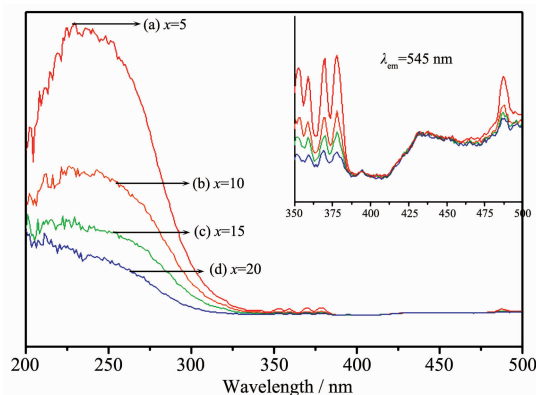


图 5 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ 样品的激发光谱图(监测波长为 545 nm)

Fig.5 Excitation spectra of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ samples ($\lambda_{\text{em}}=545$ nm)

到, 随着 Eu^{3+} 掺入量的逐渐增多, Tb^{3+} 的吸收峰逐渐减弱, 说明 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 之间存在着能量传递, Tb^{3+} 把能量传递给了 Eu^{3+} 。

在室温下用 454 nm 作为监测波长时, 激发光谱如图 6 所示, 由内部的放大图可见, 在 359 nm 处有一个明显的激发峰, 对应的是 Tm^{3+} 的 ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ 特征跃迁, 并且随掺入 Eu^{3+} 的量逐渐增多, Tm^{3+} 的该激发峰逐渐减弱。

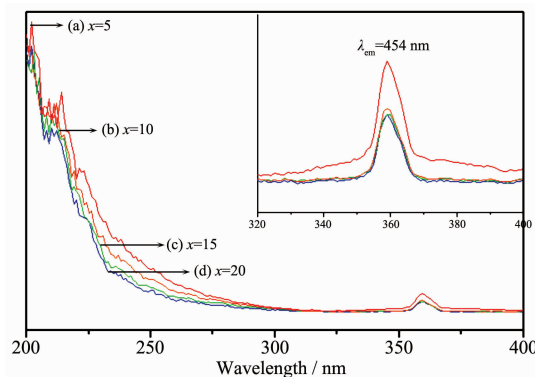


图 6 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ 样品的激发光谱图(监测波长为 454 nm)

Fig.6 Excitation spectra of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ samples ($\lambda_{\text{em}}=454$ nm)

图 7 为不同 Eu^{3+} 掺杂量的样品在激发波长 246 nm 处的发射光谱图。 Eu^{3+} 的特征发射峰在 591 nm 处和 616 nm 处, 分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁, 并且 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁几率大。一般来说, Eu^{3+} 离子的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁对发光中心周围的化学环境及其对称性非常敏感, 而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁不敏感。当 Eu^{3+} 离子在晶体中所处的格位不具有反演对称性时, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁占主导; 当 Eu^{3+} 离子在晶体中所处的格位具有反演对称性时,

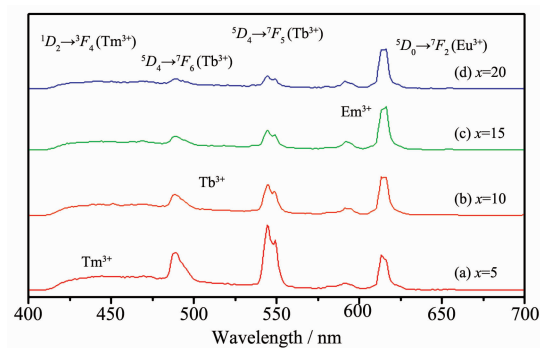


图 7 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ 样品的发射光谱图(激发波长为 246 nm)

Fig.7 Emission spectra of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ samples ($\lambda_{\text{ex}}=246$ nm)

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁占主导。因此,可以通过 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁的发光强度比即红橙比(R/O)很好地判断 Eu³⁺在晶体中所处格位的对称性。以样品 NaY(WO₄)₂:20%Eu³⁺,4%Tb³⁺,1%Tm³⁺为例,经计算 R/O 的值为 5.64, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电子偶极跃迁占主导,这说明了 Eu³⁺离子在 NaY(WO₄)₂ 晶格中占据非反演对称中心的位置。

源自于 Tb³⁺离子的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 电偶极跃迁即 545 nm 处是 Tb³⁺的最强特征发射峰。位于 488 nm 的特征发射峰对应于 Tb³⁺的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁。由图可见:在 488 nm($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$)、545 nm($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)处 Tb³⁺的发射峰强度随着 Eu³⁺的掺入量的增加而逐渐减小。这是由于 Tb³⁺之间存在交叉弛豫现象,即 Tb³⁺(5D_3)+Tb³⁺(7F_6) $\rightarrow$ Tb³⁺(5D_4)+Tb³⁺(7F_0),当 2 个 Tb³⁺的距离一定,通过电偶极-电偶极作用发生交叉弛豫使 5D_3 猝灭, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁的绿光发射增强。Tb³⁺在 545 nm 处 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的发射谱和 Eu³⁺的 $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ 跃迁的吸收谱基本吻合,发生了 Tb³⁺ $\rightarrow$ Eu³⁺的能量传递^[20]。同时,由发射光谱中 Tb³⁺的强特征发射峰可以看出,WO₄²⁻与 Tb³⁺间存在能量传递,WO₄²⁻将能量传递给 Tb³⁺。

而 Tm³⁺的 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁原本应该出现在 454 nm 处,但是从图 7 中未能在该处发现 Tm³⁺的特征发射峰。这是由于钨酸盐作为自激活发光材料,无需激活离子的存在,在紫外(UV)、X 射线等光源的激发下就可发射出高效的荧光,特征发射峰大约在 430 nm 附近,对应于 WO₄²⁻的 $^1B(^1T_2) \rightarrow ^1A_1$ 跃迁。同时,由于 Tm³⁺的掺杂量较小,Tm³⁺的特征发射峰会相对较弱,导致极易被 WO₄²⁻宽的发射峰掩盖,从而未能观察到 Tm³⁺的特征发射峰。

为了进一步证明 Eu³⁺,Tb³⁺之间的能量传递过程,对 Tb³⁺($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)进行了荧光寿命的测试,如图 8 所示。荧光粉(a) NaY(WO₄)₂:5%Eu³⁺,4%Tb³⁺,1%Tm³⁺ (b) NaY(WO₄)₂:10%Eu³⁺,4%Tb³⁺,1%Tm³⁺ (c) NaY(WO₄)₂:15%Eu³⁺,4%Tb³⁺,1%Tm³⁺(d) NaY(WO₄)₂:20%Eu³⁺,4%Tb³⁺,1%Tm³⁺的荧光寿命分别为 0.909 04 ms、0.744 42 ms、0.730 69 ms、0.709 64 ms。随着掺入 Eu³⁺的量逐渐增多,Tb³⁺的荧光寿命逐渐降低。说明 Tb³⁺和 Eu³⁺之间存在着能量传递过程,能量给予体 Tb³⁺将能量传递给能量受体 Eu³⁺,此结论与上面的结论相符合。

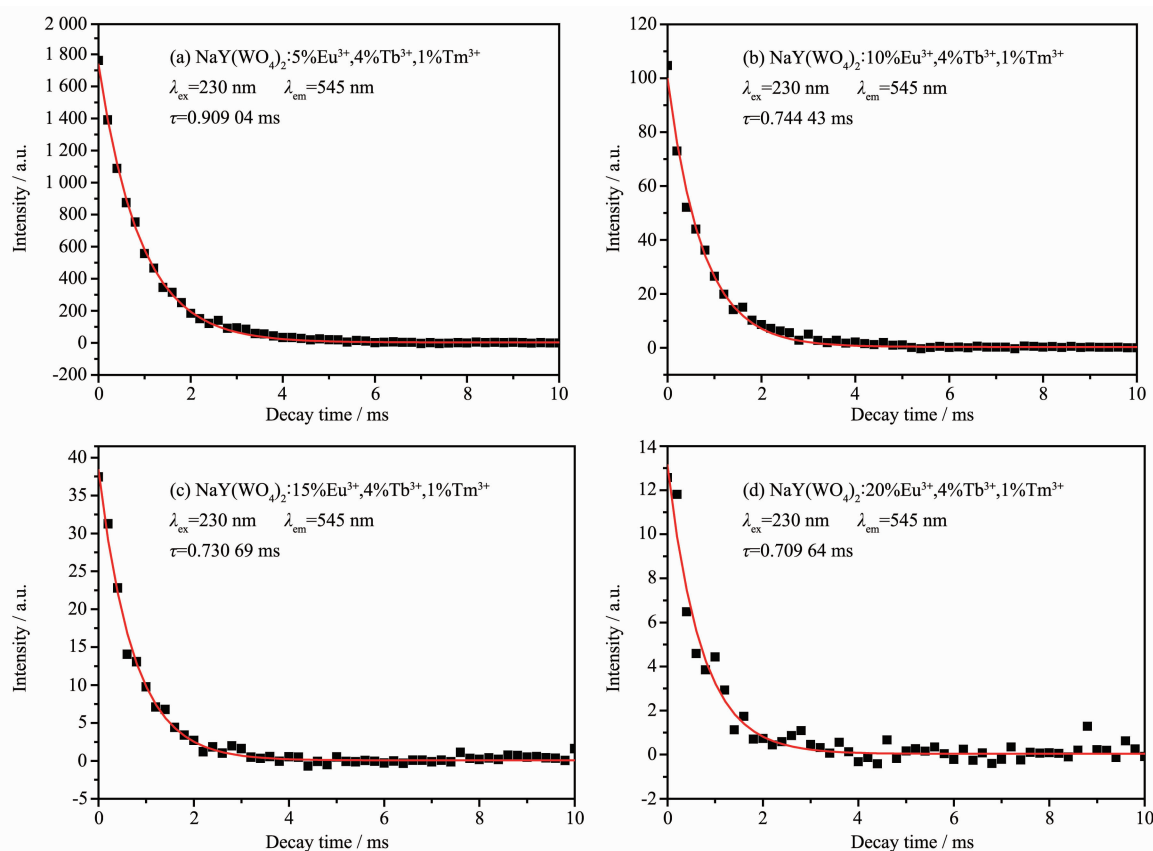
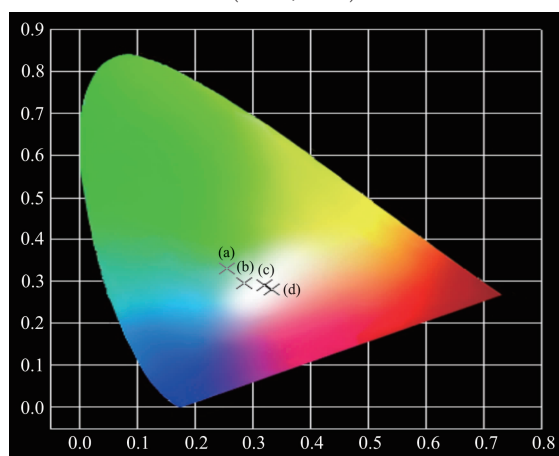


图 8 所制备样品的 Tb³⁺($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) 荧光衰减曲线

Fig.8 Decay curves for Tb³⁺($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) of as-prepared samples

2.4 Eu^{3+} 的掺杂量对色坐标的影响

图9是 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}, x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=5, 10, 15, 20$) 在246 nm的激发波长下的CIE色度图。从图中可以看出,通过调节 Eu^{3+} 的掺杂量,荧光粉的颜色可调控^[20],从蓝绿光区向白光区移动。荧光粉(a) $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:5\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ (b) $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:10\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ (c) $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ (d) $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:20\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ 的色坐标分别为(0.255, 0.331), (0.285, 0.296), (0.320, 0.290), (0.332, 0.280)。其中 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:15\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ 荧光粉的色坐标(0.320, 0.290)与标准白光的色坐标(0.33, 0.33)最为接近。



(a) $x=5$, (b) $x=10$, (c) $x=15$, (d) $x=20$

图9 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ 样品的色坐标图

Fig.9 Chromaticity coordinate of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ samples

3 结论

采用溶剂热法合成了 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:x\%\text{Eu}^{3+}, 4\%\text{Tb}^{3+}, 1\%\text{Tm}^{3+}$ ($x=5, 10, 15, 20$)多色发光材料。测试结果表明, Tb^{3+} 和 Tm^{3+} 的掺杂量不变,随着 Eu^{3+} 的掺入量逐渐增加, Tb^{3+} 的发射峰逐渐减弱,说明 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 之间存在着能量传递,能量给予体 Tb^{3+} 将能量传递给受体 Eu^{3+} ,这一点从 $\text{Tb}^{3+}({}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5)$ 的荧光寿命逐渐减小能够进一步证明。同时,调节 Eu^{3+} 的掺入量实现了该荧光粉体系的发光颜色可控,从绿光转变到白光。当 $x=15$ 时,荧光粉的色坐标(0.320, 0.290)与标准白光的色坐标(0.33, 0.33)最为接近。该荧光粉体系实现了单一相白色发光,在无汞荧光灯及白光LED的应用和发展方面具有重要意义。

参考文献:

- [1] Kim J S, Jeon P E, Park Y H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **85**(17):3696-3698
- [2] Ma W B, Shi Z P, Wang R. *J. Alloys Compd.*, **2010**, **503**:118-121
- [3] Sotiriou G A, Schneider M, Pratsinis S E. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**:1084-1089
- [4] YIN Yan(印琰), YANG Bao-Dong(杨宝东), ZHU Yue-Hua(朱月华), et al. *Chinese J. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2010**, **28**(5):536-542
- [5] Shang M M, Li G G, Kang X J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2011**, **3**:2738-2746
- [6] Ono T, Ogata N, Miyaro Y. *J. Catal.*, **1996**, **161**:78-
- [7] YOU Zhen-Yu(游振宇), TU Zhao-Yang(涂朝阳), LI Jian-Fu(李坚富). *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2011**, **40**(5):1087-1092
- [8] LI Hui(李慧), YANG Kui-Sheng(杨魁胜), OI Ning(祁宁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(2):221-226
- [9] Gu J, Zhu Y C, Li H B, et al. *Solid State Sciences*, **2010** (12):1192-1198
- [10] Lei F, Yan B, Chen H H, Zhao J T. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**:7576-7584
- [11] Xue N, Fan X P, Wang Z Y, Wang M Q. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**:1576-1579
- [12] QIAN Xian-Hua(钱先华), BO Xi-Peng(蒲锡鹏), ZHANG Da-Feng(张大凤), et al. *Chinese J. Liaocheng Univ.: Nat. Sci. Ed. (Liaocheng Daxue Xuebao)*, **2011**, **24**(1):74-77
- [13] Qian X H, Pu X P, Zhang D F, et al. *J. Lumin.*, **2011**, **131**:1692-1695
- [14] YOU Hang-Ying(游航英), LIAO Jin-Sheng(廖金生), WEN He-Rui(温和瑞), et al. *Chinese J. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2011**, **29**(2):178-184
- [15] Neeraj S, Kijima N, Cheetham A K. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **387**(1-3):2-6
- [16] Zheng Y H, You H P, Liu K., et al. *Cryst. Eng. Comm.*, **2011**, **13**:3001-3007
- [17] Neeraj S, Kijima N, Cheetham A K. *Solid State Commun.*, **2004**, **131**(1):65-69
- [18] Gérard I, Krupa J C, Simoni E, et al. *J. Alloys Compd.*, **1994**, **207/208**:120-127
- [19] Wang Y H, Uheda K, Takizawa H, et al. *Electrochem Soc.*, **2001**, **148**(8):G430-G433
- [20] Garca-Rosales G, Mercier-Bion F, Drot R, et al. *J. Lumin.*, **2012**, **132**:1299-1306
- [21] Wu L, Zhang Y, Gui M Y, et al. *Mater. Chem.*, **2012**, **22**:6463-6470