

文章编号: 1000-7032(2018)10-1385-10

阴离子取代合成 $\text{Sr}_3\text{LaA}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Mo}, \text{W}$) 白光荧光粉

杨国辉, 王小军, 陈彩花, 梁利芳*, 蒙丽丽, 张丽霞
(广西师范学院 化学与材料科学学院, 广西 南宁 530001)

摘要: 通过高温固相法合成 $\text{Sr}_3\text{LaA}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Mo}, \text{W}$) 荧光粉, 利用 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 取代基质中部分 VO_4^{3-} , 改变基质组成和结构, 进而影响基质和激活剂 Eu^{3+} 离子的发光性能。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和荧光分光光度计对所合成样品的物相、形貌、荧光性能及荧光寿命进行表征。研究表明, MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 的部分掺杂对基质发光位置和强度均有影响, 能明显减弱 VO_4^{3-} 的发光, 但对 Eu^{3+} 离子发光影响不大, 添加电荷补偿剂 F^- 可以加强 VO_4^{3-} 对 Eu^{3+} 离子的能量传递。通过调整基质 VO_4^{3-} 发光和 Eu^{3+} 离子发光, 可以得到单一基质的白光荧光粉。初步探讨了阴离子掺杂对 Eu^{3+} 离子红光发射增强的机理。

关键词: 钒酸盐荧光粉; 阴离子掺杂; Eu^{3+} 发光性能; 白光荧光粉

中图分类号: O614 文献标识码: A 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20183910.1385

Synthesis of $\text{Sr}_3\text{LaA}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Mo}, \text{W}$) White Phosphor by Anion Substitution

YANG Guo-hui, WANG Xiao-jun, CHEN Cai-hua, LIANG Li-fang*, MENG Li-li, ZHANG Li-xia
(College of Chemistry and Materials Science, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China)

* Corresponding Author, E-mail: 13607811964@163.com

Abstract: $\text{Sr}_3\text{LaA}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Mo}, \text{W}$) phosphors were synthesized by a high temperature solid state method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence spectra, and lifetime were utilized to characterize the samples. Partial substitution of VO_4^{3-} by MoO_4^{2-} and WO_4^{2-} in $\text{Sr}_3\text{LaA}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Mo}, \text{W}$) can weaken the emission of VO_4^{3-} , and cause a red shift of emission position, but has little influence on the emission of Eu^{3+} ion. After charge compensation by adding F^- in $\text{Sr}_3\text{LaMo}_x\text{F}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, the excitation energy of VO_4^{3-} can be transferred to Eu^{3+} ion and then enhance the emission of Eu^{3+} ion. A white phosphor of $\text{Sr}_3\text{LaA}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Mo}, \text{W}$) can be obtained by adjusting the emissions of the VO_4^{3-} and Eu^{3+} ions. The enhancement mechanism of the red emission of Eu^{3+} by anion substitution was briefly discussed.

Key words: vanadate phosphor; anion substitution; luminescence of Eu^{3+} ; white phosphor

收稿日期: 2018-01-09; 修订日期: 2018-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(21161004)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21161004)

1 引 言

白光 LED 正逐渐成为替代白炽灯和荧光灯的新型光源^[1-2]。目前获取白光 LED 主要通过蓝光 LED 芯片与发射黄光的荧光粉 ($Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$) 组合以及近紫外光 LED 芯片激发红、蓝、绿三基色的混合荧光粉^[3-4], 例如 $Y_2O_2S : Eu^{3+}$ 、 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ 和 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ 在近紫外光激发下分别表现出红、绿和蓝光发射^[5-7]。

钒酸盐基质的物理化学性质稳定, 钒酸根在紫外光激发下能够发射蓝绿光且能将能量有效地传递给激活剂离子。当掺杂 Eu^{3+} 离子占据的格位偏离反演中心时, Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁表现出强红光发射。因此, 结合钒酸根发光和 Eu^{3+} 离子发光则可能得到钒酸盐单一基质白光荧光粉, 而基质组成的变化将明显影响体系的荧光性能。近年来有不少钒酸盐基质荧光粉的研究, 如 $Ca_3La(VO_4)_3 : RE^{3+}$ ($RE = Eu, Dy$)^[8]、 $Ca_3(VO_4)_2 : Eu^{3+}$, Sm^{3+} ^[9]、 $Y_{1-x}Gd_xVO_4 : Eu^{3+}$ ^[10]、 $Sr_{3-3z}Eu_{2z}V_{2-x}P_xO_8$ ^[11]、 $Ca_9Y(VO_4)_7 : Eu^{3+}$ ^[12]、 $K_3Gd(VO_4)_2 : Eu^{3+}$ ^[13] 和 $Na_2YMg_2(VO_4)_3$ ^[14] 等。本文通过在 $Sr_3La(VO_4)_3 : Eu^{3+}$ 体系中掺杂 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} , 改变基质的组成和结构, 研究在该条件下 $Sr_3LaA_xV_{3-x}O_{12} : Eu^{3+}$ ($A = Mo, W$) 荧光性能的变化, 以期获得钒酸盐单一基质的白光荧光粉。

2 实验方法

根据化学式 $Sr_3La_{0.97}A_xV_{3-x}O_{12} : 0.03Eu^{3+}$ ($A = Mo, W$) 和 $Sr_3La_{0.97}Mo_xF_xV_{3-x}O_{12} : 0.03Eu^{3+}$ ($x = 0, 0.03, 0.09, 0.21, 0.27$) 的化学计量比称取分析纯试剂 $SrCO_3$ 、 La_2O_3 、 NH_4VO_3 、 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 、 $N_{10}H_{40}W_{12}O_{41} \cdot xH_2O$ 、 SrF_2 和 Eu_2O_3 , 将反应原料放置于玛瑙研钵中研磨半小时, 然后装入刚玉坩埚并置于马弗炉中, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保温 8 h, 随炉冷却至室温, 取出研磨即得到样品。在合成 $Sr_3La_{0.97}Mo_xF_xV_{3-x}O_{12} : 0.03Eu^{3+}$ 系列样品时, 电荷补偿剂以 SrF_2 的形式引入, 为了保证 Sr^{2+} 的化学计量不变, $SrCO_3$ 的用量则相应减少。

采用德国布鲁克公司生产的 Bruker D8 X 射线粉末衍射仪测试物相, 铜靶 ($K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15418\text{ nm}$), 管电压 40 kV , 管电流 25 mA , 扫描速度 $8(^\circ)/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$, 步宽为

0.02° 。采用日立 F-4600 型荧光光谱仪测试荧光性能, 激发光源为 150 W 氙灯, 扫描范围 $220 \sim 730\text{ nm}$, 滤波片 400 nm 。采用德国蔡司 ZEISS-EVO18 扫描电子显微镜 (SEM) 分析样品形貌, 加速电压 10.0 kV , 分辨率 $2\text{ }\mu\text{m}$, 放大倍数 $5\text{ }000$ 。采用英国 Edinburgh Instruments (EI) 公司生产的 FLS290 型光谱仪测试荧光寿命衰减。

3 结果与讨论

在 $Sr_3La(VO_4)_3$ 三方晶系结构中 ($R3m$ 空间群, $a = 0.56295\text{ nm}$, $c = 1.99534\text{ nm}$), 阳离子占据六配位的八面体中心和十配位的十三面体中心, 其中 Sr^{2+} 同时占据六配位和十配位的晶格, 而 La^{3+} 仅占据十配位的格位。3 个 VO_4^{3-} 通过边与十三面体相连, 4 个 VO_4^{3-} 则通过角与十三面体相连, 形成 $La(VO_4)_7$ 骨架。在掺杂其他离子时, Eu^{3+} 取代 La^{3+} 的格位, 而 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 则取代 VO_4^{3-} 的位置。图 1(a) ~ (d) 为不同条件下合成样品 $Sr_3La_{0.97}A_xV_{3-x}O_{12} : 0.03Eu^{3+}$ ($A = Mo, W$) 的 XRD 图谱。由图 1(a) 可知, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 掺杂 MoO_4^{2-} 所合成样品的衍射峰与标准卡片基本吻合, 表明所合成样品为三方晶系结构。与标准卡片对比所合成样品的衍射峰向低衍射角方向偏移, 且随掺杂量的增加衍射峰的强度先增加而后降低 (图 1(b))。原因是 Mo^{6+} 的离子半径 ($r = 0.41\text{ nm}$) 大于 V^{5+} ($r = 0.355\text{ nm}$), Mo^{6+} 取代 V^{5+} 会导致晶面间距 d 增加, 对应的衍射角 θ 减小。由图 1(c) 可知掺杂 WO_4^{2-} 对样品的晶体取向影响较大, 且随着掺杂浓度的增加, 衍射峰的强度逐渐增大, 但样品的物相还是对应于 PDF # 53-1073 的三方结构。由于 W^{6+} 的离子半径 ($r = 0.42\text{ nm}$) 也大于 V^{5+} ($r = 0.355\text{ nm}$), 取代后样品的衍射峰也向小角度方向偏移 (图 1(d))。与标准卡片相比, MoO_4^{2-} 或 WO_4^{2-} 掺杂样品 ($x > 0.03$) 的 XRD 图谱在 $2\theta = 27.85^\circ$ 出现衍射新峰, 且衍射强度随掺杂浓度增大, 所检测到的衍射新峰可能源自 $Sr_2V_2O_7$ 杂相。用 Jade 6.0 软件计算 $Sr_3La_{0.97}Mo_{0.27}V_{2.73}O_{12} : 0.03Eu^{3+}$ 和 $Sr_3La_{0.97}W_{0.27}V_{2.73}O_{12} : 0.03Eu^{3+}$ 的 XRD 数据, 结果如表 1 和表 2 所示。通过拟合得到 $Sr_3La_{0.97}Mo_{0.27}V_{2.73}O_{12} : 0.03Eu^{3+}$ 和 $Sr_3La_{0.97}W_{0.27}V_{2.73}O_{12} : 0.03Eu^{3+}$ 的晶胞参数, 前者为 $a = 0.5825\text{ nm}$ 和 $c = 1.8778\text{ nm}$, 后者为 $a =$

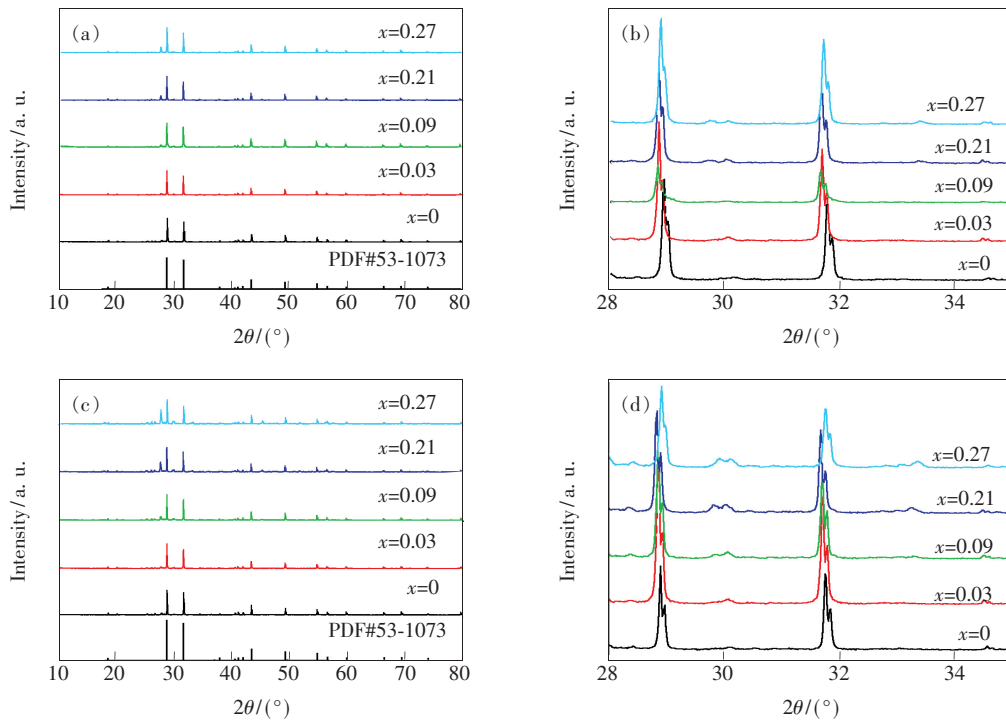


图 1 样品的 XRD 图谱。(a, b) $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$; (c, d) $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{W}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 。

Fig. 1 XRD spectra of the samples. (a, b) $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. (c, d) $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{W}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$.

表 1 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_{0.27}\text{V}_{2.73}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的指标化 XRD 谱

Tab. 1 XRD parameters of $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_{0.27}\text{V}_{2.73}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$

$2\theta/(\circ)$	d_0/nm	$I:I_0/\%$	h	k	l
18.584	4.821	1	1	0	1
28.741	3.184	92	0	1	5
31.642	2.799	80	1	1	0
36.732	2.445	1.3	0	2	1
37.028	2.355	3.9	2	0	2
40.383	2.202	4.3	0	1	8
40.541	2.337	1.3	0	0	9
41.021	2.177	6.7	0	2	4
41.982	2.135 6	7.6	1	1	6
43.256	2.068	31.6	2	0	5
49.584	1.834	24.4	2	1	1
54.396	1.688	1	1	2	5
56.482	1.616	10.3	3	0	0
59.233	1.535	8	0	2	10
63.276	1.402	4.8	0	3	6
66.212	1.397	3	2	2	0
73.604	1.286	1	3	1	5
79.572	1.195	8.5	1	1	15

表 2 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{W}_{0.27}\text{V}_{2.73}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的指标化 XRD 谱

Fig. 2 XRD parameters of $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{W}_{0.27}\text{V}_{2.73}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$

$2\theta/(\circ)$	d_0/nm	$I:I_0/\%$	h	k	l
18.419	4.834	4.2	1	0	1
28.650	3.275	100	0	1	5
31.522	2.805	81.3	1	1	0
36.655	2.469	1.4	0	2	1
36.985	2.443	1.9	2	0	2
40.352	2.358	1.5	0	1	8
40.460	2.404	4.8	0	0	9
41.095	2.182	7.4	0	2	4
41.856	2.149	7.5	1	1	6
43.167	2.085	31.7	2	0	5
49.399	1.844	24.7	2	1	1
54.286	1.695	12.3	1	2	5
56.385	1.625	9.6	3	0	0
59.198	1.595	8.2	0	2	10
63.156	1.434	5.3	0	3	6
66.128	1.437	3.9	2	2	0
73.512	1.296	3	3	1	5
79.353	1.286	7.1	1	1	15

0.614 4 nm 和 $c = 1.875 0$ nm, 与标准卡片 PDF #53-1073 的晶胞参数值 ($a = 0.562 95$ nm, $c = 1.995 34$ nm) 比较一致。

图 2(a) 为 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{V}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 样品的 SEM 图像, 可以看出样品颗粒不规则, 粒径都在 $6 \mu\text{m}$ 以下, 颗粒表面有许多细小的堆积物。少量掺杂 MoO_4^{2-} ($x = 0.09$) 可使样品颗粒变小并增加表面的光洁度 (图 2(b))。而掺杂 WO_4^{2-} 后 ($x = 0.09$), 样品晶粒尺寸有所增加, 合成的样品有玻璃化的趋势, 硬度变大, 表面更为光滑 (图 2(c))。

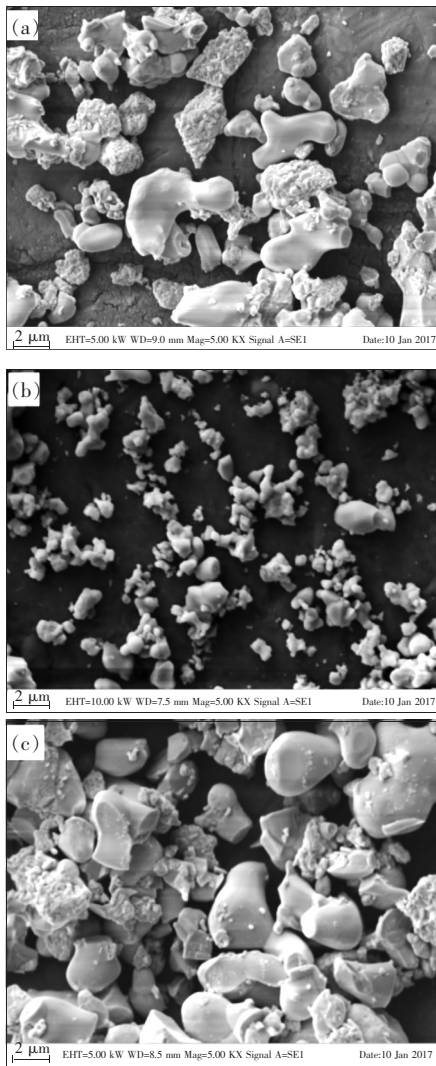


图 2 样品的 SEM 图像。(a) $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{V}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.09$); (c) $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{W}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.09$)。

Fig. 2 SEM micrographs of $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{V}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ (a), $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.09$) (b) and $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{W}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.09$) (c), respectively.

图 3 为改变 MoO_4^{2-} 掺杂量所合成样品的激发光谱和发射光谱。当检测波长为 614 nm 时, 激发光谱在 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 范围呈现一个强的激发宽带及几个窄峰 (图 3(a)), 激发宽峰的最强峰位于 327 nm 附近。由于 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移带一般处于 $250 \sim 350 \text{ nm}$ 范围^[15-16], 图 3(a) 的激发宽峰应归属于 $\text{V}^{5+}-\text{O}^{2-}$ 、 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 和 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移吸收的叠加, 主要为 VO_4^{3-} 的 ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_{2,3}$ 跃迁吸收, 几个窄峰则归属于 Eu^{3+} 的 f-f 电子跃迁吸收, 主要有 383 nm 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$ 跃迁和 396 nm 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 跃迁。 $\text{V}^{5+}(\text{Mo}^{6+})-\text{O}^{2-}$ 和 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移吸收的叠加使 VO_4^{3-} 或 MoO_4^{2-} 向 Eu^{3+} 的能量传递成为可能。而当检测波长为 512 nm 时, 激发峰只有 $250 \sim 400 \text{ nm}$ 范围的宽峰, 最强峰位在 350 nm 左右 (图 3(c)), 归属于 $\text{V}^{5+}(\text{Mo}^{6+})-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移吸收 (${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_{2,3}$)。随着 MoO_4^{2-} 掺杂浓度的增加, 宽激发峰出现红移, 可能原因是较大离子半径的 Mo^{6+} (0.41 nm) 部分取代 V^{5+} (0.355 nm) 造成晶格畸变。电荷迁移吸收的峰位与 Eu^{3+} 的共价键和配位键的多少有关^[17], 在 $\text{Sr}_3\text{La}-(\text{VO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 体系中尤其与钒酸根结构的变化有关, 而钒酸根的电荷迁移是主要的因素。当 Mo^{6+} 部分取代 V^{5+} 并占据其格位, $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{V}^{5+}(\text{Mo}^{6+})$ 键的结构发生改变, 由于 Mo (1.8) 的电负性比 V (1.6) 的大, Mo^{6+} 对 O^{2-} 周围的电子吸引能力比 V^{5+} 强, 因此掺杂 MoO_4^{2-} 后 $\text{O}-\text{Mo}$ 之间的电子云密度增大, 随着 MoO_4^{2-} 掺杂浓度的升高, $\text{O}-\text{V}(\text{Mo})$ 之间电荷迁移所需要的能量降低, 激发峰位向长波方向移动。此外, 激发峰强度随 MoO_4^{2-} 掺杂浓度的增大而逐渐降低, 这种情况在检测波长为 512 nm 时尤其明显 (图 3(c))。在 327 nm 激发下 (图 3(b)), 出现 $410 \sim 570 \text{ nm}$ 范围的发射宽峰和 $570 \sim 700 \text{ nm}$ 范围的几个发射窄峰。前者的主峰位于 512 nm 附近, 主要归属于 VO_4^{3-} 的 ${}^3\text{T}_j \rightarrow {}^1\text{A}_1$ ($J = 1, 2$) 辐射跃迁, MoO_4^{2-} 的自身发射也是在这个波长范围^[16]。后者在 587 nm 和 614 nm 的发射峰归属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 辐射跃迁。由于 VO_4^{3-} 和 MoO_4^{2-} 的发光机制相似, 均为自身发射, 发射光谱明显受基质晶体结构的影响, 而且两者的发射范围经常存在重叠, 并互为影响, 本文侧重探讨少量掺杂 MoO_4^{2-} 对 VO_4^{3-} 发光性能的影响。由图 3 可以看

出, MoO_4^{2-} 的掺杂基本上不影响发射光谱的峰形, 但发光强度明显变化。随着 MoO_4^{2-} 掺杂浓度的增加, 基质 VO_4^{3-} 的发光逐渐减弱, 而 Eu^{3+} 的发光强度先增大后减弱再增大, 但整体变化不大, 图谱对应的红光和蓝光强度比 $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ 则变化明显, 当 MoO_4^{2-} 摩尔分数 x 由 0 增大到 0.27 时, $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ 从 1.641 增加到 4.182 (图 3(e))。在 350 nm 激发下 (图 3(d)), 发射光谱的峰位及归属与图 3(b) 相同, 随着 MoO_4^{2-} 掺杂浓度的增加, VO_4^{3-} 的发光强度逐渐减弱, 且发射峰位由 507 nm 红移到 511 nm, $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ 的比值由 0.542 增加到 0.891 (图 3(e))。上述分析结果表明, 掺杂 MoO_4^{2-} 可明显

降低 VO_4^{3-} 的发光强度, 且 VO_4^{3-} 的蓝光发射峰位向长波方向移动, 相对于 VO_4^{3-} 发光强度的明显变化, Eu^{3+} 的荧光强度变化不大。体系中掺杂的 Eu^{3+} 离子一般通过两种途径被激活, 一是阴离子敏化并传递激发能量给铕离子, 二是 Eu^{3+} 离子通过 $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ 和 $f-f$ 吸收而自身敏化。由于 VO_4^{3-} 激发态的能量猝灭和能量转移总是存在竞争, 从实验结果看, 掺杂 MoO_4^{2-} 促进了 VO_4^{3-} 的能量猝灭, 使自身发射强度明显降低^[18], 另一方面, 掺杂 MoO_4^{2-} 可以增强 $\text{O}-\text{V}(\text{Mo})$ 之间的相互作用, 致使阴离子的自身发射峰红移。

图 3(f) 呈现 327 nm 光激发下 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:$

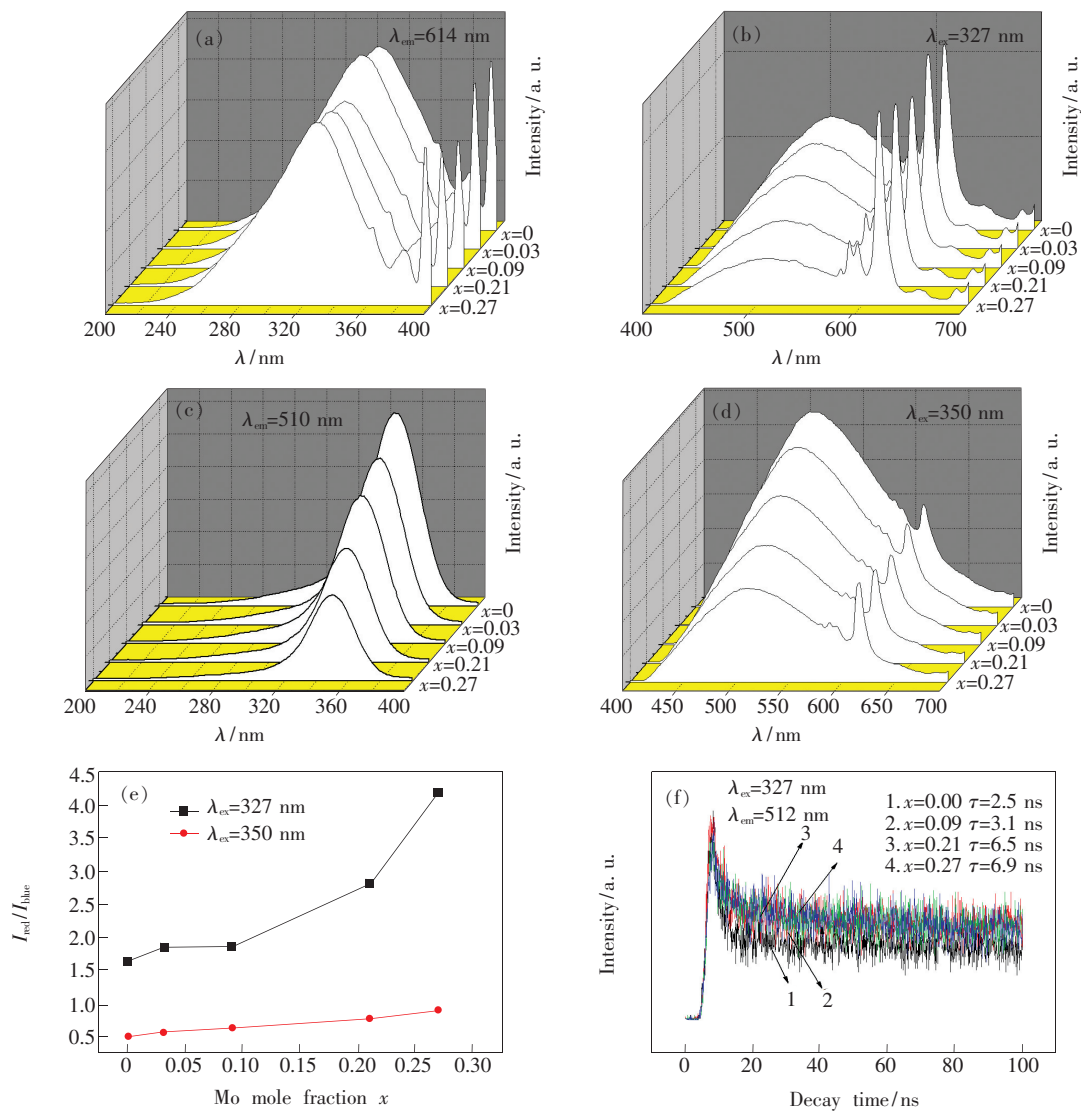


图 3 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱(a, c)、发射光谱(b, d)、红光与蓝光的强度比 $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ 与 MoO_4^{2-} 掺杂摩尔分数的关系(e) 和 VO_4^{3-} 的 512 nm 发射荧光寿命曲线(f)。

Fig. 3 Excitation spectra (a, c), emission spectra (b, d), ratio of $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ vs. Mo mole fraction (x) (e), decay curves of 512 nm emissions of $(\text{VO}_4)^{3-}$ in samples (f) of $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ under the excitation of a 327 nm nanosecond laser, respectively.

0.03Eu³⁺ 的 512 nm 发射峰的荧光寿命曲线。衰减曲线符合单指数函数 $I(t) = A\exp(-t/\tau)$, 其中 A 是常数, τ 表示荧光强度衰减到最初强度的 $1/e$ 倍时的时间^[19], I 是发光强度。当 MoO₄²⁻ 掺杂摩尔分数 x 分别为 0, 0.09, 0.21, 0.27 时, 对应的荧光寿命 τ 分别为 2.5, 3.1, 6.5, 6.9 ns, 很明显随着 MoO₄²⁻ 浓度增加, VO₄³⁻ 的荧光寿命逐渐变长。

在 Sr₃La_{1-x}V₃O₁₂: xEu³⁺ 体系中^[20], VO₄³⁻ 激发能通过几方面消耗: VO₄³⁻ 自身的蓝光发射, 传递给 Eu³⁺ 离子使其发射红光, 以及无辐射弛豫。随着掺杂 Eu³⁺ 浓度的增加, VO₄³⁻ 的蓝光发

射减弱, 而 Eu³⁺ 的红光发射增强, 说明 VO₄³⁻ 向 Eu³⁺ 传递能量。但是 VO₄³⁻ 向 Eu³⁺ 传递能量的有效性与 Eu³⁺-O²⁻-V⁵⁺ 键角有关, 当键角为 180° 时能量传递效率最高, 而在 Eu(VO₄)₇ 骨架结构的 10 个 Eu³⁺-O²⁻-V⁵⁺ 键中, 只有一个键角是 180°, 因此 VO₄³⁻ 的激发能只有 1/10 能有效地传递给 Eu³⁺。在本实验中, 掺杂 MoO₄²⁻ 后阴离子的自身发射强度降低, 而 Eu³⁺ 的发光强度变化不大, 说明 VO₄³⁻ 的激发能量主要通过 MoO₄²⁻ 非辐射弛豫, VO₄³⁻ 向 Eu³⁺ 的能量传递现象并不明显, VO₄³⁻ 的荧光寿命变长也证实了这一点。

图 4 为 Sr₃La_{0.97}W_xV_{3-x}O₁₂: 0.03Eu³⁺ 的激发

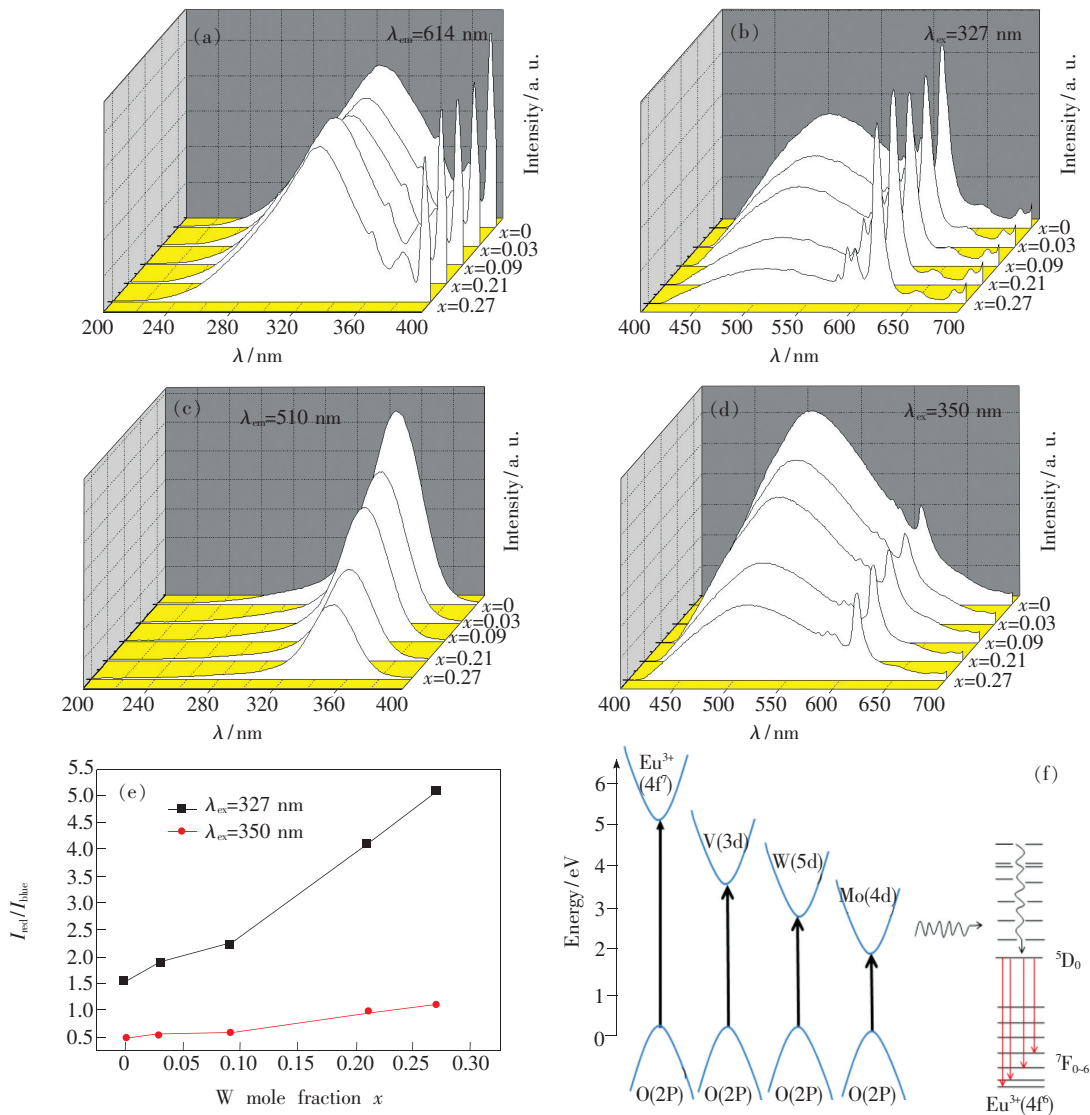


图 4 Sr₃La_{0.97}W_xV_{3-x}O₁₂: 0.03Eu³⁺ 的激发光谱(a, c)、发射光谱(b, d)、红光与蓝光的强度比 I_{red}/I_{blue} 与 WO₄²⁻ 掺杂摩尔分数的关系(e)和 Eu-O 的电荷迁移、VO₄, MoO₄ 和 WO₄ 的激发及向 Eu³⁺ 进行的能量传递(f)。

Fig. 4 Sr₃La_{0.97}W_xV_{3-x}O₁₂: 0.03Eu³⁺ excitation spectra(a, c), emission spectra(b, d), ratio of I_{red}/I_{blue} vs. W mole fraction (x) (e), and excitations of Eu-O CTB, VO₄, MoO₄ and WO₄ groups and energy transfer to Eu³⁺ ions(f), respectively.

光谱和发射光谱。由于 Mo^{6+} 和 W^{6+} 半径大小相当, 电负性相差也不大 ($\text{Mo} 1.8, \text{W} 1.7$), 因此掺杂 WO_4^{2-} 所合成荧光粉的荧光现象与掺杂 MoO_4^{2-} 的相似, 但在变化程度上有所不同。随着 WO_4^{2-} 掺杂浓度的增加 (x 由 0 变化到 0.27), 图 4(a) 的电荷跃迁吸收峰由 326 nm 红移到 330 nm, 但吸收峰强度的降低趋势不大, 图 4(c) 的电荷跃迁吸收峰由 349 nm 红移到 352 nm, 吸收峰强度明显降低。在 327 nm 光激发下, 钒酸根的发光峰红移不明显, 而强度随着 WO_4^{2-} 掺杂浓度的增加明显降低, 但 Eu^{3+} 的 614 nm 发射强度变化不大, $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ 的比值由 1.569 变化到 5.116 (图 4(b)、(e))。

在 350 nm 光激发下, 钒酸根的发光强度也是随着 WO_4^{2-} 掺杂浓度的增加明显降低, 而且发射峰位有明显红移, 由 510 nm 红移到 515 nm, Eu^{3+} 的发射强度有所降低, $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ 的比值由 0.484 变化到 1.121 (图 4(d)、(e))。随着 WO_4^{2-} 掺杂浓度的增加, 相对于 VO_4^{3-} 发光强度的明显降低, 可以认为 Eu^{3+} 的发射强度变化不大, VO_4^{3-} 的能量主要是通过掺杂的 WO_4^{2-} 无辐射弛豫。

图 4(f) 简单说明了 $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ 电荷迁移吸收、阴离子敏化吸收以及激发能传递给钨离子的过程。由于 Mo 、 W 和 V 的电负性相差不大且依次变小 ($\text{Mo} 1.8, \text{W} 1.7, \text{V} 1.6$), 因此在钒酸盐体系中掺

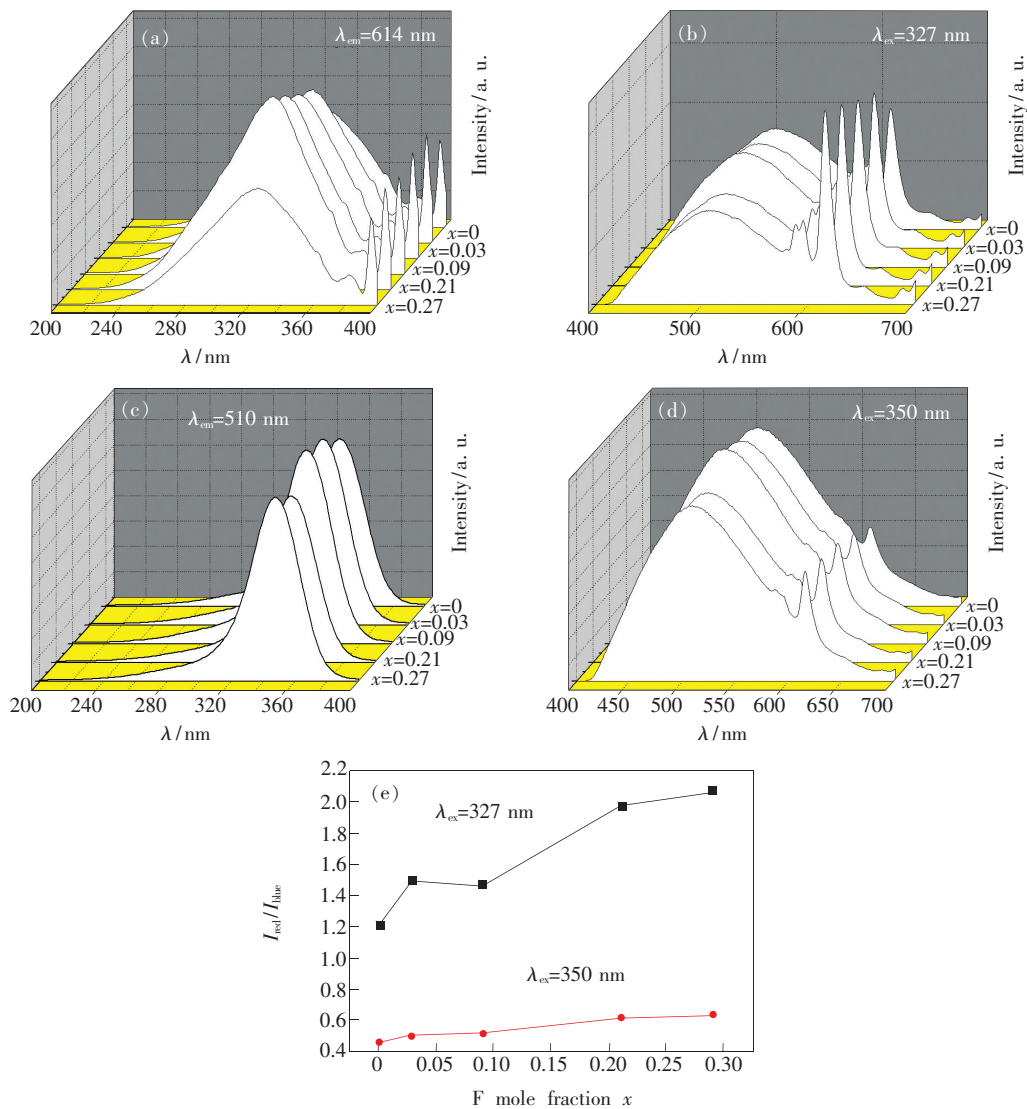


图 5 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{F}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱 (a, c)、发射光谱 (b, d) 和红光与蓝光的强度比 $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ 与电荷补偿剂 F^- 掺杂摩尔分数的关系 (e)。

Fig. 5 Excitation spectra (a, c), emission spectra (b, d), and ratio of $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ vs. F^- mole fraction (x) (e) of $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{F}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, respectively.

杂少量 WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} 时,钒酸根离子的敏化吸收能容易通过激发态能量状态较低的 WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} 非辐射弛豫。

考虑到掺杂 MoO_4^{2-} 或 WO_4^{2-} 取代 VO_4^{3-} 会导致电荷不平衡,因此在实验中引入部分 F^- 来平衡多余的正电荷,通过加入适量 SrF_2 并相应减少 SrCO_3 的量来保持样品中 Sr^{2+} 的量不变。引入 F^- 后的 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{F}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 的激发和发射光谱如图 5 所示。在 614 nm 监测波长下(图 5(a)),样品在 325 nm 附近的电荷迁移吸收强度随 F^- 掺杂浓度的增加而增强, Eu^{3+} 在 396 nm 左右的 f-f 吸收也明显增强;在检测波长为 510 nm 时,电荷迁移吸收则呈现先增加后减弱的现象。电荷迁移吸收的峰位移动不明显。在 327 nm 及 350 nm 光激发下(图 5(b)、(d)), VO_4^{3-} 的发射强度先增加后减弱,当掺杂摩尔分数 $x=0.09$ 时发射强度达到最大,与此同时, Eu^{3+} 的发射强度随掺杂摩尔分数($x=0\sim 0.27$)的增加而显著增大。在 327 nm 光激发下, $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ 的比值由 1.208 变化到 2.081,而在 350 nm 光激发下, $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ 的比值由 0.450 变化到 0.639。由此可以认为,在考虑电荷补偿的情况下,掺杂一定浓度的 MoO_4^{2-} 可以增加 VO_4^{3-} 的蓝光发射,掺杂摩尔分数 x 超过 0.09 后,蓝光发射强度减弱,与此同时, Eu^{3+} 的红光发射强度一直增大,说明在考虑电荷补偿的情况下,掺杂一定浓度的 MoO_4^{2-} 可以增强 VO_4^{3-} 向钨离子的能量传递。

由于 Mo^{6+} 和 V^{5+} 离子的电负性和半径相差均不是很大,当 MoO_4^{2-} 部分取代 VO_4^{3-} 时, Mo^{6+} 取代 V^{5+} 并占据其格位, $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{V}^{5+}$ (Mo^{6+}) 键的结构发生改变,而酸根离子所带电荷的不同造成的电荷不平衡应该是主要的影响因素。以 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 为例,当不考虑电荷平衡时,掺杂的 MoO_4^{2-} 对 VO_4^{3-} 激发能量的非辐射弛豫是主要的,而考虑电荷补偿后,如在 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{F}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 体系中,掺杂的 MoO_4^{2-} 能够促进 VO_4^{3-} 向 Eu^{3+} 传递能量,致使 Eu^{3+} 的红光发射增强。

图 6 显示不同掺杂荧光粉在 327 nm 光激发下的 CIE 色坐标。在 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{A}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ ($A=\text{Mo},\text{W}$) 体系中掺杂 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 不能提高 Eu^{3+} 的发光强度,但通过降低 VO_4^{3-} 的发光可

以调整蓝光和红光的强度比。掺杂不同浓度的 MoO_4^{2-} 可以使 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标从(0.332 3,0.398 8)移动到(0.395 4,0.38 3)(图 6(a))。图 6(b)显示,掺杂不同浓度的 WO_4^{2-} 造成的色坐标移动与 MoO_4^{2-} 掺杂类似,但

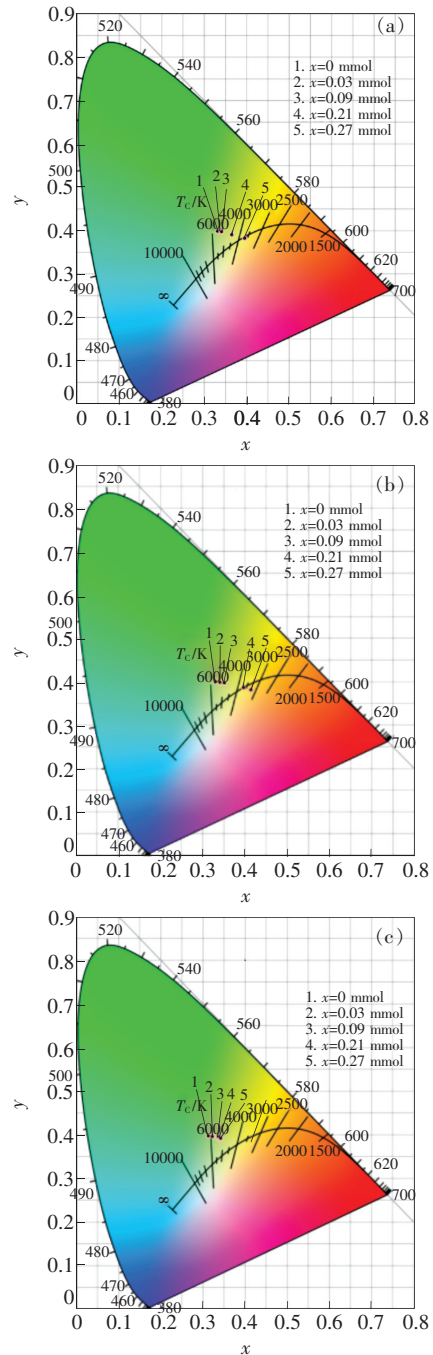


图 6 样品的 CIE 色坐标(x, y)。(a) $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{W}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$; (c) $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{F}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 。 $\lambda_{\text{ex}}=327\text{ nm}$ 。

Fig. 6 CIE (x, y) coordinate diagrams of $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ (a), $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{W}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ (b) and $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{F}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:0.03\text{Eu}^{3+}$ (c). $\lambda_{\text{ex}}=327\text{ nm}$.

移动幅度更大, 色坐标随掺杂浓度由 (0.330 9, 0.399 7) 变化到 (0.414 9, 0.381 6)。引入 F^- 进行电荷补偿后, $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{F}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 色坐标的移动方向与图 6(a)、(b) 相似(图 6(c)), 也明显移向暖白光, 只是移动幅度较小。由此可见, 在 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{V}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 掺杂一定浓度的 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 可以改变荧光粉的发光颜色, 随着 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 掺杂浓度的增加, 色坐标逐渐靠近白光区域, 说明可以得到单一基质的白光荧光粉。

4 结 论

通过高温固相法合成了 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{A}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Mo}, \text{W}$) 和 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{F}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 该荧光粉能够被紫外光有效激发, 发出 VO_4^{3-} 和 Eu^{3+} 的特征发射。在 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}$ -

$\text{A}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Mo}, \text{W}$) 系列中, 掺杂一定量的 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 能明显降低 VO_4^{3-} 的蓝光发射, 但对 Eu^{3+} 的红光发射影响不大, 说明 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 的掺杂不能增强 VO_4^{3-} 向 Eu^{3+} 的能量传递, 反而非辐射弛豫 VO_4^{3-} 的激发能。在 $\text{Sr}_3\text{La}_{0.97}\text{Mo}_x\text{F}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 系列中, 通过掺杂 F^- 离子补偿 MoO_4^{2-} 掺杂所造成的电荷不平衡, 结果 Eu^{3+} 的红光发射随着 MoO_4^{2-} 掺杂浓度而增强, VO_4^{3-} 的蓝光发射先增强而后减弱, 说明 VO_4^{3-} 向 Eu^{3+} 的能量传递增强。掺杂不同浓度的 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 能够使 VO_4^{3-} 的激发峰和发射峰出现不同程度的红移。在 327 nm 光激发下, 利用 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 的掺杂改变 VO_4^{3-} 和 Eu^{3+} 发光强度的比例, 可以得到单一基质的白光荧光粉。引入一定量的 MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 可以改变样品颗粒的大小、形貌、结晶度及表面的光洁度等。

参 考 文 献:

- [1] LOPEZ O A, MCKITTRICK J, SHEA L E. Fluorescence properties of polycrystalline Tm^{3+} -activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and Tm^{3+} - Li^+ co-activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ in the visible and near IR ranges [J]. *J. Lumin.*, 1997, 71(1):1-11.
- [2] XIE R J, MITOMO M, UHEDA K, et al.. Preparation and luminescence spectra of calcium and rare earth ($R = \text{Eu}, \text{Tb}$, and Pr) codoped α SiAlON ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85(5):1229-1234.
- [3] NAKAMURA S, MUKAI T, SENOH M. Candela class high brightness $\text{InGaN}/\text{AlGaIn}$ double heterostructure blue light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64(13):1687-1689.
- [4] CHANG C K, CHEN T M. White light generation under violet-blue excitation from tunable green-to-red emitting $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Mn}$ through energy transfer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(16):161901.
- [5] CHOU T W, MYLSWAMY S, LIU R S, et al.. Eu substitution and particle size control of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ for the excitation by UV light emitting diodes [J]. *Solid State Commun.*, 2005, 136(4):205-209.
- [6] CHEN L T, HWANG C S, CHEN I G, et al.. Chromaticity of inhomogeneous broadening effect on $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, 426(1):395-399.
- [7] SHEN C, YANG Y, JIN S, et al.. Luminous characteristics and thermal stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Physica B: Condens. Matter*, 2010, 405(4):1045-1049.
- [8] RAO B V, JANG K, LEE H S, et al.. Synthesis and photoluminescence characterization of ($\text{RE}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$)-activated $\text{Ca}_3\text{La}(\text{VO}_4)_3$ phosphors for white light-emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 496(1):251-255.
- [9] HUANG J, LI Q, CHEN D. Preparation and luminescence properties of $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ phosphor for light-emitting diodes [J]. *Mater. Sci. Eng. : B*, 2010, 172(2):108-113.
- [10] PARK K, NAM S W, HEO M H. VUV photoluminescence properties of $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$ phosphors prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Ceram. Int.*, 2010, 36(5):1541-1544.
- [11] CAO S, MA Y Q, YANG K, et al.. The effect of PO_4 doping on the luminescent properties of $\text{Sr}_{3-3z}\text{Eu}_{2z}\text{V}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_8$ [J]. *Opt. Mater.*, 2010, 32(9):1256-1260.
- [12] HAN L, WANG Y, ZHANG J, et al.. Enhancement of red emission intensity of $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphor via Bi co-doping for the application to white LEDs [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2013, 139(1):87-91.
- [13] WANG Y, LIU X, LI Y, et al.. Synthesis and photoluminescence of multicolor tunable $\text{K}_3\text{Gd}(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors

- [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 653:315-320.
- [14] LI Y, WEI X, CHEN H, *et al.*. A new self-activated vanadate phosphor of $\text{Na}_2\text{YMg}_2(\text{VO}_4)_3$ and luminescence properties in Eu^{3+} doped $\text{Na}_2\text{YMg}_2(\text{VO}_4)_3$ [J]. *J. Lumin.*, 2015, 168:124-129.
- [15] DUTTA P S, KHANNA A. Eu^{3+} activated molybdate and tungstate based red phosphors with charge transfer band in blue region [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2(2):R3153-R3167.
- [16] BENOIT G, VERONIQUE J, ARNAUD A, *et al.*. Luminescence properties of tungstates and molybdates phosphors: illustration on $\text{ALn}(\text{MO}_4)_2$ compounds ($A = \text{alkaline cation}$, $\text{Ln} = \text{lanthanides}$, $M = \text{W, Mo}$) [J]. *Solid State Sci.*, 2011, 13(2):460-467.
- [17] XIAO X, YAN B. Solid state synthesis and photoluminescence of $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ submicrocrystalline rod [J]. *Bull. Mater. Sci.*, 2012, 35(4):617-621.
- [18] LI H, NOH H M, MOON B K, *et al.*. Wide-band excited $\text{Y}_6(\text{WMo})_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Eu}$ red phosphor for white light emitting diode: structure evolution, photoluminescence properties, and energy transfer mechanisms involved [J]. *Inorg. Chem.*, 2013, 52(19):11210-11217.
- [19] TAO Z, TSUBOI T, HUANG Y, *et al.*. Photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped glaserite-type orthovanadates $\text{CsK}_2\text{Gd}(\text{VO}_4)_2$ [J]. *Inorg. Chem.*, 2014, 53(8):4161-4168.
- [20] ZHOU J C, HUANG F, XU J, *et al.*. Luminescence study of a self-activated and rare earth activated $\text{Sr}_3\text{La}(\text{VO}_4)_3$ phosphor potentially applicable in W-LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(13):3023-3028.



杨国辉(1992 -),男,湖南永州人,硕士研究生,2015年于湖南邵阳学院获得学士学位,主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: 1169433504@qq.com



梁利芳(1964 -),女,广西崇左人,博士,教授,2005年于中山大学获得博士学位,主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: 13607811964@163.com