



Mg²⁺、Zn²⁺掺杂CaWO₄:Eu³⁺荧光粉的发光性质

王林香, 赵海琴, 孙德方

引用本文:

王林香, 赵海琴, 孙德方. Mg²⁺、Zn²⁺掺杂CaWO₄:Eu³⁺荧光粉的发光性质[J]. *发光学报*, 2020, 41(1): 23–30.

WANG Lin-xiang, ZHAO Hai-qin, SUN De-fang. Luminescent Properties of CaWO₄:Eu³⁺ Phosphors Doped with Mg²⁺ or Zn²⁺[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(1): 23–30.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204101.0023>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Yb³⁺-Tm³⁺共掺钨钼酸盐纳米晶体的发光特性

Luminescence Properties of Tungsten and Molybdenum Acid Salt Nano-crystal Doped with Yb³⁺-Tm³⁺

发光学报. 2020, 41(1): 16–22 <https://doi.org/10.3788/fgxb20204101.0016>

ZnNb_{2-x}Ta_xO₆(x=0~2.0)材料电子结构与光学性质的第一性原理计算

First Principle Calculation of Electronic Structure and Optical Properties of ZnNb_{2-x}Ta_xO₆ (x=0–2.0)

发光学报. 2020, 41(1): 38–47 <https://doi.org/10.3788/fgxb20204101.0038>

氮-磷共掺杂石墨烯量子点制备及荧光特性

Preparation of Nitrogen-phosphorus Doped Graphene Quantum Dots and Fluorescence Properties

发光学报. 2020, 41(1): 31–37 <https://doi.org/10.3788/fgxb20204101.0031>

Li⁺掺杂Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺长余辉材料的发光性能

Luminescent Properties of Li⁺ doped Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ Phosphors

发光学报. 2017, 38(9): 1143–1148 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1143>

D-π-A-π-D型小分子红光材料的制备及其性能

Design, Synthesis and Properties of D-π-A-π-D Type Organic Red Light Luminogens

发光学报. 2020, 41(1): 9–15 <https://doi.org/10.3788/fgxb20204101.0009>

文章编号: 1000-7032(2020)01-0023-08

Mg²⁺、Zn²⁺ 掺杂 CaWO₄:Eu³⁺ 荧光粉的发光性质

王林香^{1,2,3*}, 赵海琴^{1,2,3}, 孙德方⁴

1. 新疆师范大学 物理与电子工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830054;
2. 新疆师范大学 矿物发光及其微结构重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054;
3. 新疆师范大学 新型光源与微纳光学重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054;
4. 新疆师范高等专科学校(新疆教育学院), 新疆 乌鲁木齐 830043)

摘要: 采用微波加热固相法合成了 Mg²⁺、Zn²⁺ 掺杂 CaWO₄:Eu³⁺ 荧光粉。利用 XRD 对样品的晶体结构进行表征,通过荧光分光光度计对样品的激发光谱、发射光谱和能级寿命进行检测和分析。结果表明, Mg²⁺、Zn²⁺、Eu³⁺ 掺杂 CaWO₄ 不影响 CaWO₄ 基质的四方晶相。395 nm 激发下,与 CaWO₄:2% Eu³⁺ 样品比较,分别掺杂 0.5% 的 Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 的样品发光强度提高了 1.3 倍和 2.1 倍;与 3% Mg²⁺ 或 3% Zn²⁺ 掺杂 CaWO₄:2% Eu³⁺ 粉末发光比较,当 Eu³⁺ 浓度增加为 3% 时,粉末的发光强度分别提高了 7.3 倍和 14.8 倍;与 CaWO₄:3% Eu³⁺ 样品比较,3% 的 Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 掺杂后的样品光强分别提高了 1.2 倍和 1.3 倍。262 nm 比 395 nm 激发同一样品的 Eu³⁺ 的⁵D₀能级寿命有所增加。与单掺 2% Eu³⁺ 样品比较,随着 Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 掺杂浓度增加,样品荧光寿命先增加后减小。同样激发波长下,与 Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 掺杂 CaWO₄:2% Eu³⁺ 样品荧光寿命相比, Eu³⁺ 浓度增加为 3% 时,样品的荧光寿命明显变短。

关键词: 微波加热固相法; Mg²⁺/Zn²⁺ 掺杂 CaWO₄:Eu³⁺; 发光性质; 能级寿命

中图分类号: O611.4; O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20204101.0023

Luminescent Properties of CaWO₄:Eu³⁺ Phosphors Doped with Mg²⁺ or Zn²⁺

WANG Lin-xiang^{1,2,3*}, ZHAO Hai-qin^{1,2,3}, SUN De-fang⁴

1. College of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China;
2. Key Laboratory of Novel Luminescent Materials and Nanostructures, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China;
3. Key Laboratory of Novel Light Source and Micro-Nano Optics, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China;
4. School of Mathematics, Xinjiang Teacher's College (Xinjiang Education Institute), Urumqi 830043, China)

* Corresponding Author, E-mail: wanglinxiang23@126.com

Abstract: Mg²⁺, Zn²⁺ doped CaWO₄:Eu³⁺ phosphors were synthesized by microwave-assisted heating solid state reaction method. The crystal structures of the samples were characterized by XRD, excitation spectra, emission spectra and fluorescence lifetime were investigated. The influences of the doping metal ions of Mg²⁺ or Zn²⁺ on the microstructure, luminescence intensity and fluorescence lifetime for synthesized samples were investigated. The results showed that they were still the tetragonal phase for Mg²⁺ or Zn²⁺ doped CaWO₄:Eu³⁺ samples. Under 395 nm excitation, the luminescence intensities of CaWO₄:2% Eu³⁺ samples doped with 0.5% Mg²⁺ or 0.5% Zn²⁺ increased by 1.3 and 2.1 times than that of undoped these ions, the luminescence intensities of CaWO₄:3% Eu³⁺ doped with 3% Mg²⁺ or 3% Zn²⁺ powders increased by 7.3 times and 14.8 times than that of CaWO₄:2% Eu³⁺ samples doped with these ions, and the luminescence intensities of CaWO₄:3% Eu³⁺

收稿日期: 2019-08-30; 修订日期: 2019-09-24

基金项目: 新疆维吾尔自治区高校科研计划(XJEDU2018Y032)资助项目

Supported by Scientific Research Program of Universities in Xinjiang(XJEDU 2018Y032)

doped with 3% Mg^{2+} or Zn^{2+} increased by 1.2 and 1.3 times than that of undoped these ions. The lifetime of $^5\text{D}_0$ level of Eu^{3+} for the same sample excited at 262 nm was longer than that at 395 nm. Under 395 nm excitation, compared with fluorescence lifetime of $\text{CaWO}_4:2\% \text{Eu}^{3+}$ sample, the lifetime of the samples doped with Mg^{2+} or Zn^{2+} increased first and then decreased. At the same excitation wavelength, compared with lifetime of $\text{CaWO}_4:2\% \text{Eu}^{3+}$ sample doped with Mg^{2+} or Zn^{2+} , the lifetime of $\text{CaWO}_4:3\% \text{Eu}^{3+}$ samples doped with 3% Mg^{2+} or 3% Zn^{2+} all decreased.

Key words: microwave-assisted heating solid state reaction method; $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ co-doped $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$; luminescent properties; energy level lifetime

1 引 言

相比荧光灯,白光 LED 固态照明器件能效更高、更环保、使用寿命更长、稳定性好,这对能源的高效利用以及减少环境污染意义重大^[1-3]。用黄色荧光粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 加蓝光 LED 合成白光 LED 的技术成本较低,但显色指数较低;用合适的红色及绿色荧光粉加入蓝光 LED,对合成白光 LED 的显色指数有明显提高,但其中红色荧光粉发光效率较低,总光效下降^[4-7]。所以获得一种性能稳定、发光效率高的红色荧光粉具有十分重要的意义。物理化学性质稳定、成本较低的 CaWO_4 与典型红光特征发射的 Eu^{3+} 结合,可获得发光效率高的红色荧光粉,因此 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料成为该领域的一个研究热点。刘运等^[8]采用水热法制备了中空球形 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$,并研究了晶体微结构和 pH 值对荧光粉体发光性能的影响;Bakovets 等^[9]研究了 Eu^{3+} 浓度对 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 基质发光、晶格、取代位置及发光效率的影响;Liu 等^[10]合成了铽、镱离子掺杂 CaWO_4 ,研究了铽、镱离子的掺杂比例对水热合成样品的微结构、形貌和发光的影响;刘正伟等^[11]采用高温固相反应法制备 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$,研究了 254 nm 激发下 Eu^{3+} 余辉和热释光谱,得到两种缺陷类型: Ca^{2+} 替代 Eu^{3+} 产生的空位及 Eu^{3+} 取代 W^{6+} 产生缺陷;翟永清等^[12]在不添加任何表面活性剂条件下采用微波水热快速合成了系列 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 荧光粉,讨论了 pH 值、反应温度和反应时间对样品物相结构、微观形貌及发光性能的影响;Mai 等^[13]获得了较高量子产额的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$,研究了表面活性剂对颗粒大小、形状及发光的影响;Chen 等^[14]研究了锂离子

的引入降低了 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 制备温度,研究了锂离子在晶格中的取代情况、电荷补偿以及对发光的影响;梁锋等^[15]研究了 WO_4^{2-} 与 Eu^{3+} 的能量传递以及温度对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光寿命的影响;本实验小组^[16]用微波固相法制备了 $\text{CaWO}_4:x\text{Eu}^{3+},y\text{Sm}^{3+},z\text{Li}^+$ 红色荧光粉,分析了不同浓度的 Sm^{3+} 与 Eu^{3+} 之间的能量传递,讨论了不同激发波长下, Sm^{3+} 、 Li^+ 掺杂对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发光性质、荧光衰减及能级寿命的影响。由于材料的发光性质与材料的组分、制备方法、烧结过程等多种因素相关,当掺杂离子以间隙或取代方式进入晶格时,可改变发光中心的晶场对称性,从而影响材料的发光性能。据文献^[17]报道,适量的 Mg^{2+} 掺杂可以提高 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的发光强度,而 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 掺杂具有敏化发光中心效果,可提高 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度^[18]。然而,关于不同浓度 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 离子掺杂对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的微结构、发光性质,尤其是对发光中心能级寿命影响的报道很少,所以本工作使用微波固相法(加热均匀,升温快)制备不同浓度的 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 离子掺杂 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,并对合成样品的微结构、发光强度及能级寿命进行了研究和分析。

2 实 验

实验发现,当 Eu^{3+} 掺杂浓度为 3% 时, $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 获得发光强度最佳,且 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺入对低浓度的 Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 的发光及寿命影响较为明显。为了比较,本实验以不同浓度 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%, 3%),按 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的化学配比及表 1 中金属离子的掺杂浓度(以上均为摩尔分数),计算并称量 CaWO_4 (化学纯)、 Eu_2O_3 (纯度 99.99%)、 Mg_2CO_3 (纯度 99.9%)、 ZnO (纯度 99%) 原料。将混合物放入研钵充分研磨 30

min, 放入刚玉坩埚, 在微波马弗炉中 800 °C 煅烧 2 h, 取出自然冷却到室温, 获得 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂 $CaWO_4:Eu^{3+}$ 荧光粉。

用 X 射线衍射仪 (XRD-6100, 日本岛津) 分析合成样品的物相结构; 用荧光光谱仪 (FLS920, Edinburgh) 测量样品的紫外可见光谱、荧光衰减曲线及寿命, 测量光谱时, 对应放入滤光片以消除杂散光。测量前仪器均进行了校正, 测量均在室温下进行。

表 1 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂 $CaWO_4:Eu^{3+}$ 样品

Tab. 1 Mg^{2+} (Zn^{2+}) doped $CaWO_4:Eu^{3+}$ samples

| Sample | $Eu^{3+}/\%$ | $Mg^{2+}/\%$ | $Zn^{2+}/\%$ | $CaWO_4/\%$ |
|--------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 1 | 2 | 0 | 0 | 98 |
| 2 | 2 | 0.5 | 0 | 97.5 |
| 3 | 2 | 1 | 0 | 97 |
| 4 | 2 | 3 | 0 | 95 |
| 5 | 2 | 6 | 0 | 92 |
| 6 | 2 | 0 | 0.5 | 97.5 |
| 7 | 2 | 0 | 1 | 97 |
| 8 | 2 | 0 | 3 | 95 |
| 9 | 2 | 0 | 6 | 92 |
| 10 | 3 | 0 | 0 | 97 |
| 11 | 3 | 1 | 0 | 96 |
| 12 | 3 | 3 | 0 | 94 |
| 13 | 3 | 6 | 0 | 91 |
| 14 | 3 | 0 | 1 | 96 |
| 15 | 3 | 0 | 3 | 94 |
| 16 | 3 | 0 | 6 | 91 |

3 实验结果与讨论

3.1 晶体结构

1, 2, 6, 12, 15 号样品的 XRD 谱如图 1 所示。 Eu^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 掺杂 $CaWO_4$ 的样品, 其衍射峰位与 $CaWO_4$ 标准卡片 PDF 41-1431 符合较好, 且无其他杂峰, 这表明 Eu^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 掺入以置换固溶的形式进入晶格, 没有影响 $CaWO_4$ 的四方晶相结构。

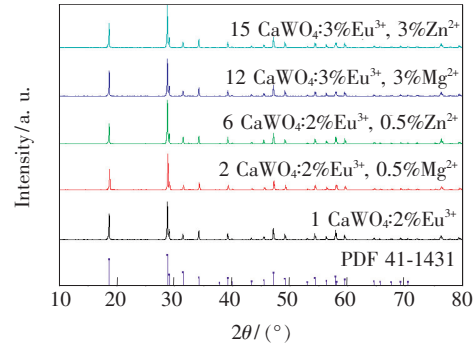


图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 X ray diffraction patterns of samples

3.2 光致发光性质

图 2 给出了 1 ~ 9 号样品的激发光谱和发射光谱, 图 3 给出了电荷迁移带 262 nm 处、激发峰

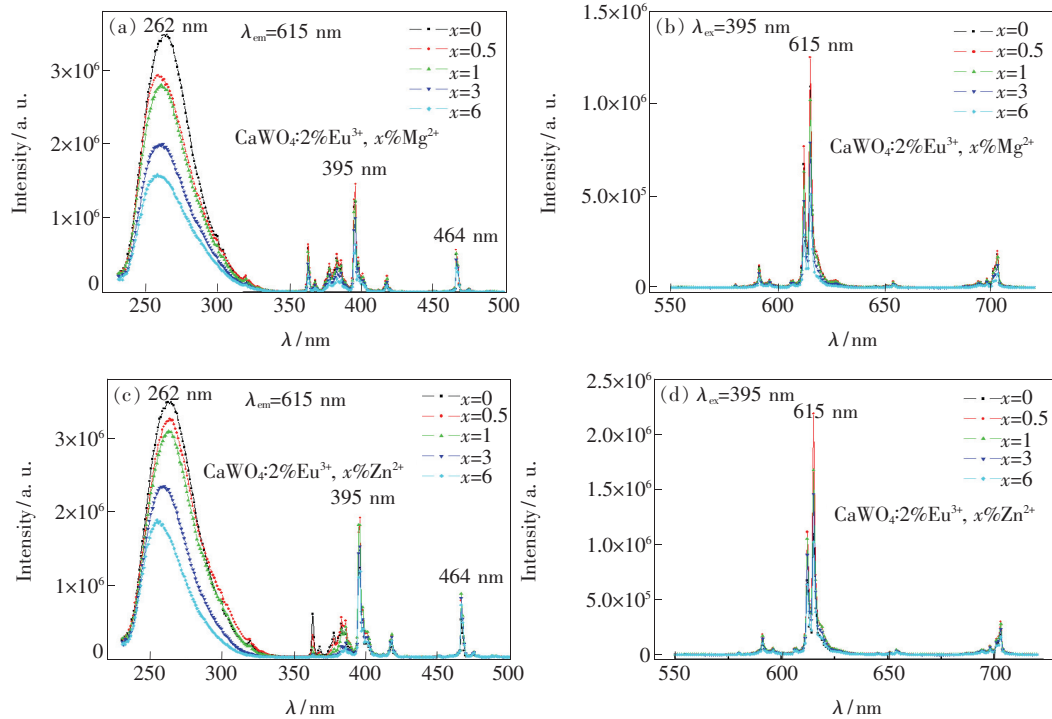


图 2 1 ~ 9 号样品的激发光谱 ((a)、(c)) 和发射光谱 ((b)、(d))

Fig. 2 Excitation spectra ((a), (c)) and emission spectra ((b), (d)) of 1-9 samples

395 nm 处及发射峰 615 nm 处的光强随 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂浓度增加的变化情况。

1~9 号样品的激发光谱((a)、(c))和发射光谱((b)、(d))如图 2 所示。在 615 nm 监测下,在近 262 nm 处均存在一个宽带。文献报道 247 nm 附近宽带是 $CaWO_4$ 的电荷迁移带, Eu^{3+} 的电荷迁移带在 260 nm 附近^[15],所以 262 nm 处宽带来自 W—O 与 Eu—O 的电荷迁移带的叠加。395 nm 处的较强吸收来自 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 跃迁,464 nm 处的吸收来自 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁,这两处的激发峰和近紫外及蓝光 LED 匹配较好。

对应图 2 的激发和发射光谱中,262,395,615 nm 处的光强随 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂浓度变化的规律如图 3 所示。与 1 号样品比较,随着 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂浓度增加,2~9 号样品在 262 nm 附近的电荷迁移带强度均逐渐减弱,而在 395 nm 和 464 nm 处 Eu^{3+} 的吸收强度先增强后减弱,在 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂量达到 0.5% 时, Eu^{3+} 获得较强激发。其主要原因如下:金属离子 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 的掺入,一方面引起离子间共价性变化,影响 WO_4^{2-} 对 Eu^{3+} 的能量传递,另一方面导致晶体结构更加无序,晶格中 O^{2-} 的稳定性降低, O^{2-} 的 2p 轨道电子跃迁到 4f 所需能量降低^[19],引起电荷迁移带吸收减弱。据文献[17]报道,适量的 Mg^{2+} 掺杂可以提高 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 的发光,由于 Mg^{2+} 在基质中形成 $[MgO_4]$ 基团能有效吸收紫外区域的光,并将能量传递给发光中心,适量 Mg^{2+} 掺杂起到了敏化作用。 Zn^{2+} 存在带边吸收和高能态激发,易于将 250~350 nm 间吸收的能量传递给发光中心,促进能量吸收^[18]。由此可见,金

属离子掺杂会引起晶格中以上几种作用同时发生,掺杂适量的 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 可改善 Eu^{3+} 的能量吸收,激发强度会增加。当 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂过量形成偏析,晶格中产生更多的结构缺陷,则引起 Eu^{3+} 的能量吸收减弱。

395 nm 激发下,1~9 号样品的发射光谱如图 2(b)、(d) 所示,没有出现 WO_4^{2-} 的发射峰,说明 WO_4^{2-} 将吸收的能量通过晶格振动全部传递给了 Eu^{3+} 。发射光谱中 Eu^{3+} 的 590 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁)发射强度非常弱,615 nm 处 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁)的发射强度非常强。与单掺 2% Eu^{3+} 的 1 号样品比较,随 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂浓度增加,615 nm 处的发射均先增强后减弱,在 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂量达到 0.5% 时,615 nm 处的红光发射强度分别提高了 1.3 倍和 2.1 倍。依据稀土离子跃迁理论,当 Eu^{3+} 处于低对称的非反演对称中心格位时,允许 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁,当 Eu^{3+} 处于反演对称中心格位时, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁允许。根据文献[20]报道, $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ 强度比值可作为 Eu^{3+} 的对称性高低的有效参数,比值大的对称性高。比较合成的 1~9 号样品发射峰中 590 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) 以及 615 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) 的强度比值。 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 掺杂的 $CaWO_4:2\%Eu^{3+}$ 的 1~9 号样品,其 $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ 的值分别为 0.103 6,0.102 5,0.100 3,0.099 1,0.093 7,0.103 5,0.103 0,0.101 7,0.100 0,随着 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 的掺杂浓度增加,比值逐渐减小,这说明晶格中 Eu^{3+} 的对称性逐渐降低,非对称性增加,电偶极跃迁几率增加。与此同时,当 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 离子掺杂量继续增加时,会形成更多的缺陷结构,

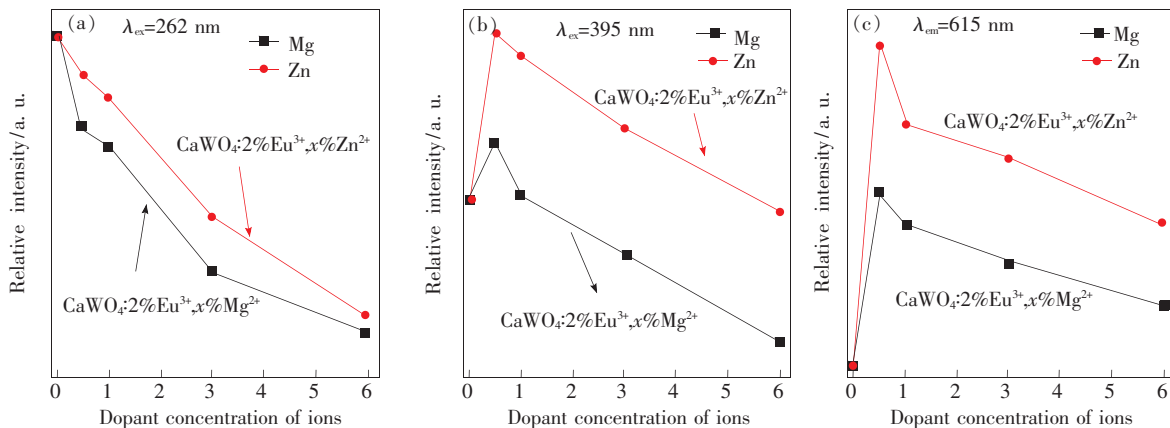


图 3 1~9 号样品的激发及发射强度变化规律。(a) $\lambda_{ex} = 262$ nm; (b) $\lambda_{ex} = 395$ nm; (c) $\lambda_{em} = 615$ nm。

Fig. 3 Variation of excitation and emission intensity of sample 1-9. (a) $\lambda_{ex} = 262$ nm. (b) $\lambda_{ex} = 395$ nm. (c) $\lambda_{em} = 615$ nm.

导致样品中非激活中心浓度提高,非辐射跃迁概率增加,引起发光猝灭^[21-22]。

相比 CaWO₄:2%Eu³⁺,当 Eu³⁺ 浓度变为 3% 时,λ_{ex} = 395 nm 激发下样品在 615 nm 处的发光明显增强,随 Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 掺杂浓度增加,粉体的发光强度也出现先增强后减弱的规律,如图 4 所示。与 3% Mg²⁺ 或 3% Zn²⁺ 掺杂 CaWO₄:2%Eu³⁺ 合成粉体发光比较,当 Eu³⁺ 浓度增加为 3% 时,粉体的发光强度分别提高了 7.3 倍和 14.8 倍。与单掺 3% Eu³⁺ 样品比较,当共掺杂 3% Mg²⁺ 或 3% Zn²⁺ 时,粉体的发光强度分别提高了 1.2 倍和 1.3 倍。

经比较,相同浓度 Zn²⁺ 比 Mg²⁺ 掺杂获得样品的发光要更强,这与 Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 的离子半径和电负性有关。与 Ca²⁺ (离子半径 0.1 nm)、Eu³⁺

(离子半径 0.094 7 nm) 相比,半径较小的 Mg²⁺ (离子半径 0.072 nm) 或 Zn²⁺ (离子半径 0.074 nm) 易于取代 Ca²⁺。由于 Zn²⁺ 大于 Mg²⁺ 的电负性,以至于共价性 Zn—O 比 Mg—O 强,而样品的发光强度一定程度上受到配体与中心离子共价性的影响,共价性强的离子掺入将会引起发光中心发光增强^[18],所以相同浓度 Zn²⁺ 比 Mg²⁺ 掺杂获得样品的发光要更强。

由此可见,Mg²⁺ 和 Zn²⁺ 可敏化 Eu³⁺ 促进发光。Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 金属离子掺杂可使晶体场中 Eu³⁺ 的对称性降低,Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ 电子跃迁几率增加,发光增强。另外,Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 掺杂引起的晶格畸变程度增加,会导致晶格能量增加,为降低晶格能,激活中心 Eu³⁺ 将尽可能均匀有序地分布于超格子中,降低发光中心间的交叉弛豫,减小近邻离子的相互作用,从而提高粉体的发光强度^[22]。随着 Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 掺杂过量,基质中的间隙氧含量增加,形成更多的结构缺陷,间隙氧会抑制发光作用,无辐射弛豫发生概率增加,导致发光强度减弱^[23]。

3.3 能级衰减曲线及荧光寿命

用 λ_{ex} = 262 nm 及 395 nm 分别激发 1 ~ 10 及 12, 15 号样品,获得 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ (λ_{em} = 615 nm) 荧光衰减曲线,并通过双指数函数拟合^[24],获得样品⁵D₀ (λ_{em} = 615 nm) 能级寿命(见表 2),样品的荧光寿命范围为 512 ~ 668 μs。其中样品 1, 2, 6, 10, 12, 15 的能级衰减如图 5(a) ~ (f) 所示。

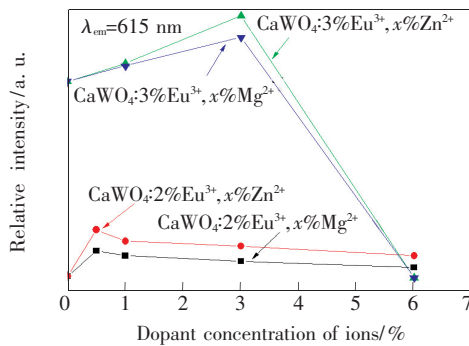


图 4 样品在 615 nm (λ_{ex} = 395 nm) 处的发射强度变化规律
Fig. 4 Variation of emission intensity at 615 nm (λ_{ex} = 395 nm) for samples

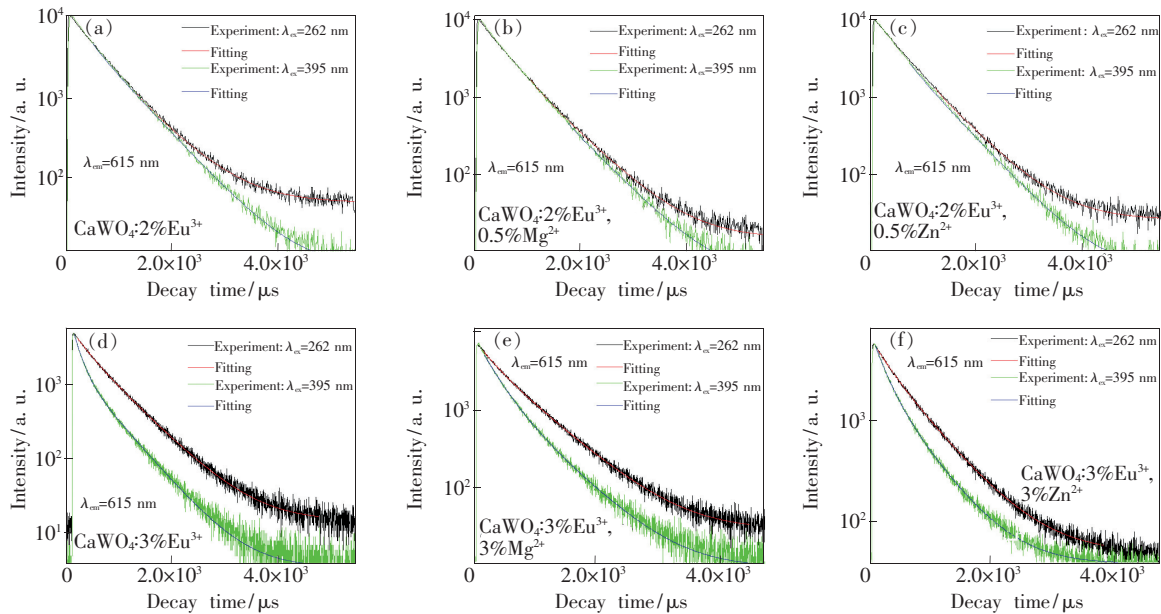


图 5 262 nm 或 395 nm 激发下 1 (a), 2 (b), 6 (c), 10 (d), 12 (e), 15 (f) 号样品中 Eu³⁺ 的⁵D₀ 能级的荧光衰减曲线。
Fig. 5 Fluorescence decay curve of ⁵D₀ level of Eu³⁺ of samples 1 (a), 2 (b), 6 (c), 10 (d), 12 (e), 15 (f) (λ_{ex} = 262, 395 nm).

表 2 样品的 5D_0 能级寿命
Tab. 2 5D_0 energy level lifetime of samples

| Sample | Energy level | Lifetime/ μs | |
|--------|---------------------------|--|--|
| | | $\lambda_{\text{ex}} = 262 \text{ nm}$ | $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ |
| 1 | | 618 | 597 |
| 2 | | 668 | 629 |
| 3 | | 638 | 624 |
| 4 | | 632 | 601 |
| 5 | | 621 | 592 |
| 6 | $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ | 626 | 617 |
| 7 | | 622 | 606 |
| 8 | | 610 | 585 |
| 9 | | 605 | 575 |
| 10 | | 562 | 484 |
| 12 | | 589 | 534 |
| 15 | | 576 | 512 |

同一样品在 262 nm 比 395 nm 激发下获得的 Eu^{3+} 的 5D_0 能级寿命要长。由于 WO_4^{2-} 的电荷迁移带在 254 nm 附近^[15], 当 O^{2-} 的 2p 态电子被激发到 W^{6+} 的 5d 态, 价带中空穴有一定几率被空穴陷阱捕获, 由于热扰动, 陷阱中载流子被释放形成电荷迁移将能量传递给 Eu^{3+} , 导致 Eu^{3+} 寿命增加^[25]。此外, 由于 262 nm 相应的能量比 395 nm 能量要高, 高的激发能使得更多的发光中心 Eu^{3+} 获得能量, 其寿命也会增加。

发光中心的能级寿命除了受到激发波长影响外, 还会同时受到多种因素的影响, 当掺杂离子有敏化作用或对发光中心有能量传递时, 则会延长发光中心的寿命; 由于金属离子掺入, 晶体场对称性会降低, 辐射跃迁几率增加, 寿命会减小; 当金属离子掺杂浓度过量时, 离子间交叉弛豫几率增加, 发光中心的寿命减小。

与单掺 2% Eu^{3+} 样品比较, 随着 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂浓度增加, 样品荧光寿命先稍增加, 而后逐渐减小。当 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂量超过 0.5% 时, Eu^{3+} 的 5D_0 能级寿命开始减小。2、3、4、5 号掺杂 Mg^{2+} 的样品, 其寿命基本都比不掺杂 Mg^{2+} 的 1 号样品略长。出现以上结果的原因如下: 第一, 在发光中心 Eu^{3+} 浓度不变情况下, Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂会使晶体结构更加无序, O^{2-} 稳定性降低, 电子从 2p 跃迁到 Eu^{3+} 的 4f 轨道需要能量更低^[19], 更容易

使 WO_4^{2-} 及金属离子吸收的能量传递给 Eu^{3+} , 从而延长 Eu^{3+} 的寿命, 即随着 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂量增加, 这种情况发生的几率相应增加。第二, 只有当 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂过量时, 晶格中的氧空位浓度过量, 此时无辐射弛豫速率增大, 这一过程会减小发光中心的寿命, 发光也同时减弱。在以上两种作用叠加下, 随着 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂浓度增加, 样品荧光寿命会先增加, 后逐渐减小。同样激发波长下, 当 Eu^{3+} 掺杂浓度由 2% 增加到 3% 时, Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂样品的荧光寿命明显减小, 而样品发光明显增强, Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂浓度为 3% 时, 发光最强, 寿命最短。主要原因如下: Eu^{3+} 浓度为 3% 时, 样品发光较强, 此时发光中心辐射跃迁几率较大, 再加上适量浓度的 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺入晶格, 使晶体场对称性降低, 发光中心辐射跃迁几率增大, 寿命缩短。相同浓度 Zn^{2+} 比 Mg^{2+} 掺杂同样的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, 获得样品的荧光寿命要短, 这是由于 Zn^{2+} 的电负性较大, 受到配体与中心离子共价性的影响, 掺杂 Zn^{2+} 获得样品的发光强度较大, 辐射跃迁几率较大, 荧光寿命较短。

由上述分析可知, 随着 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂浓度增加, 合成样品中 Eu^{3+} 的寿命与 Eu^{3+} 浓度、晶场环境、共掺杂金属离子的敏化作用、电负性和产生氧空位浓度等因素都有关, 这些因素引起发光中心的能量吸收几率、辐射及无辐射跃迁几率不同, 最终影响样品的发光及能级寿命。

4 结 论

用微波加热-固相法合成了 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 掺杂 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉。结果表明, 不同浓度的 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 掺入 $\text{CaWO}_4:2\%\text{Eu}^{3+}$ 以及 $\text{CaWO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$, 不影响 CaWO_4 基质的四方晶相。395 nm 激发下, 0.5% 的 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺入 $\text{CaWO}_4:2\%\text{Eu}^{3+}$, 样品在 615 nm 处发射强度分别提高了 1.3 倍和 2.1 倍。与 3% Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂 $\text{CaWO}_4:2\%\text{Eu}^{3+}$ 合成粉体发光比较, 当 Eu^{3+} 浓度增加为 3% 时, 粉体的发光强度分别提高了 7.3 倍和 14.8 倍。3% 的 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 分别掺入 $\text{CaWO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$, 样品在 615 nm 处的发光分别提高了 1.2 倍和 1.3 倍。同一样品, 262 nm 比 395 nm 激发下的 Eu^{3+} 的 5D_0 能级寿命均有所增加。与 $\text{CaWO}_4:2\%\text{Eu}^{3+}$ 样品相比较, Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂浓度增加时, 合成

样品的荧光寿命先增加后减小。同样激发波长下,与 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 掺杂 $CaWO_4:2\% Eu^{3+}$ 样品荧光寿命相比, Eu^{3+} 浓度增加为 3% 时,样品的荧光寿命明显变短。

参 考 文 献:

- [1] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005, 308(5726):1274-1278.
- [2] ZHAI Y Q, WANG M, ZHAO Q, *et al.*. Fabrication and Luminescent properties of $ZnWO_4:Eu^{3+}, Dy^{3+}$ white light-emitting phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2016, 172:161-167
- [3] NARUKAWA Y, NARITA J, SAKAMOTO T, *et al.*. Recent progress of high efficiency white LEDs [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2007, 204(6):2087-2093.
- [4] ZHANG X G, GONG M L. A new red-emitting Ce^{3+}, Mn^{2+} -doped barium lithium silicate phosphor for NUV LED application [J]. *Mater. Lett.*, 2011, 65(12):1756-1758.
- [5] LIU L J, YOU P L, YIN G F, *et al.*. Preparation and photoluminescence properties of the Eu^{2+}, Sm^{3+} co-doped Li_2SrSiO_4 phosphors [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2012, 12(4):1045-1051.
- [6] GUO C F, YANG H K, JEONG J H. Preparation and luminescent properties of phosphor $MGd_2(MoO_4)_4:Eu^{3+}$ ($M = Ca, Sr$ and Ba) [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(8):1390-1393.
- [7] ZHOU J, XIA Z G, BETTINELLI M, *et al.*. Photoluminescence tuning *via* energy transfer in Eu -doped $Ba_2(Gd, Tb)_2Si_4O_{13}$ solid-solution phosphors [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(3):2046-2054.
- [8] 刘运, 温时瑜, 李晋阳, 等. 中空球形 $CaWO_4:Eu^{3+}$ 荧光粉体的水热合成及发光性能 [J]. *发光学报*, 2014, 35(10):1201-1204.
LIU Y, WEN S Y, LI J Y, *et al.*. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of sphere-like $CaWO_4:Eu^{3+}$ hollow-structure phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(10):1201-1204. (in Chinese)
- [9] BAKOVETS V V, ZOLOTOVA E S, ANTONOVA O V, *et al.*. Possibility of adjusting photoluminescence spectra of Ca scheelites ($CaMoO_4:Eu^{3+}$ and $CaWO_4:Eu^{3+}$) to the emission spectrum of incandescent lamps [J]. *Tech. Phys.*, 2016, 61(7):1064-1072.
- [10] LIU C X, YANG L X, YUE D, *et al.*. Synthesis, morphology control and luminescent properties of rare earth ion-doped $CaWO_4$ microstructures [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, 16(4):4029-4034.
- [11] 刘正伟, 刘应亮, 袁定胜, 等. $CaWO_4$ 中 Eu^{3+} 的长余辉发光 [J]. *无机化学学报*, 2004, 20(12):1433-1436.
LIU Z W, LIU Y L, YUAN D S, *et al.*. Long-lasting phosphorescence in Eu^{3+} -doped $CaWO_4$ [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2004, 20(12):1433-1436. (in Chinese)
- [12] 翟永清, 孙庆琳, 刘昌, 等. 近紫外激发 $NaGd(WO_4)_2:Ln^{3+}$ ($Ln = Tb, Dy, Sm, Eu$) 荧光粉的微波水热合成及发光性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10):1458-1468.
ZHAI Y Q, SUN Q L, LIU C, *et al.*. Microwave-hydrothermal synthesis and luminescent properties of $NaGd(WO_4)_2:Ln^{3+}$ ($Ln = Tb, Dy, Sm, Eu$) phosphors excited by n-UV [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2018, 46(10):1458-1468. (in Chinese)
- [13] MAI M, FELDMANN C. Microemulsion-based synthesis and luminescence of nanoparticulate $CaWO_4, ZnWO_4, CaWO_4:Tb$, and $CaWO_4:Eu$ [J]. *J. Mater. Sci.*, 2012, 47(3):1427-1435.
- [14] CHEN Y Q, YANG H K, PARK S W, *et al.*. Characterization and photoluminescent enhancement of Li^+ corporation effect on $CaWO_4:Eu^{3+}$ phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2012, 511(1):123-128.
- [15] 梁锋, 胡兴华, 陈丽, 等. 荧光粉 $CaWO_4:Eu^{3+}$ 中 WO_4^{2-} 与 Eu^{3+} 间的能量转递 [J]. *物理学报*, 2013, 62(18):183302-1-8.
LIANG F, HU Y H, CHEN L, *et al.*. Energy transfer between WO_4^{2-} groups and Eu^{3+} in $CaWO_4:Eu^{3+}$ phosphor [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2013, 62(18):183302-1-8. (in Chinese)
- [16] 王林香. $CaWO_4:xEu^{3+}, ySm^{3+}, zLi^+$ 红色荧光粉的制备及光学性能 [J]. *无机化学学报*, 2017, 33(10):1741-1747.
WANG L X. Preparation and luminescence properties of $CaWO_4:xEu^{3+}, ySm^{3+}, zLi^+$ red phosphors [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2017, 33(10):1741-1747. (in Chinese)

- [17] 刘吉地,王育华. Mg^{2+} 掺杂 $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ 的溶胶-凝胶法合成及真空紫外发光特性研究 [J]. 物理学报, 2010, 59(5):3558-3563.
LIU J D, WANG Y H. Synthesis and luminescent properties of Mg^{2+} doped $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ phosphor under VUV excitation [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2010, 59(5):3558-3563. (in Chinese)
- [18] 耿秀娟,李梓杨,高荣华,等. Zn^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} 对 $CaMoO_4: Eu$ 红色荧光粉发光性能的影响 [J]. 光电子·激光, 2017, 28(1):58-64.
GENG X J, LI Z Y, GAO R H, *et al.*. Effects of Zn^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} doping on the luminescence properties of $CaMoO_4: Eu$ red phosphors [J]. *J. Optoelectron. · Laser*, 2017, 28(1):58-64. (in Chinese)
- [19] 刘运,高伟萍,史晓磊,等. 柠檬酸辅助合成 $NaLa(MoO_4)_2: Eu^{3+}$ 及其发光性能 [J]. 陕西科技大学学报, 2015, 33(5):40-45.
LIU Y, GAO W P, SHI X L, *et al.*. Citric acid-assisted synthesis of $NaLa(MoO_4)_2: Eu^{3+}$ phosphors and luminescence properties [J]. *J. Shaanxi Univ. Sci. Technol.*, 2015, 33(5):40-45. (in Chinese)
- [20] 莎仁,王喜贵,李霞. 离子交换法制备 $ZrO_2: Eu^{3+}$ 纳米晶及其发光特性 [J]. 金属学报, 2010, 46(2):179-183.
SHA R, WANG X G, LI X. $ZrO_2: Eu^{3+}$ nanocrystal fabrication and its luminescence properties by ion exchange method [J]. *Acta Metall. Sinica*, 2010, 46(2):179-183. (in Chinese)
- [21] LI W, LEE J. Microwave-assisted sol-gelsynthesis and photoluminescence characterization of $LaPO_4: Eu^{3+}, Li^+$ nanophosphors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(31):11679-11684.
- [22] 徐会兵,庄卫东,胡运生,等. 碱金属离子掺杂对 $(Y, Gd)BO_3: Tb$ 绿色荧光粉性能的影响 [C]. 2010 年全国冶金物理化学学术会议论文集, 马鞍山, 2010:268-272.
XU H B, ZHUANG W D, HU Y S, *et al.*. Influence of alkaline metal ions doping on properties of $(Y, Gd)BO_3: Tb$ [C]. *Proceedings of The National Conference on Metallurgy and Physical Chemistry in 2010, Maanshan*, 2010:268-272. (in Chinese)
- [23] 肖莉红,顾牡,刘小林,等. Zn^{2+} 掺杂对 $GdTaO_4: Eu^{3+}$ 荧光粉结构和发光性能的影响 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6):1054-1057.
XIAO L H, GU M, LIU X L, *et al.*. Effects of Zn^{2+} doping on the structural and luminescent properties of $GdTaO_4: Eu^{3+}$ phosphors [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2007, 27(6):1054-1057. (in Chinese)
- [24] WANG J, ZHANG H R, LIU Y L, *et al.*. Insights into luminescence quenching and detecting trap distribution in $Ba_2Si_5N_8: Eu^{2+}$ phosphor with comprehensive considerations of temperature-dependent luminescence behaviors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(37):9572-9579.
- [25] 康逢文. 稀土掺杂的钨/钼酸盐发光材料的制备与发光性能研究 [D]. 广州:广东工业大学, 2012.
TANG F W. *Synthesis and Investigation on Lanthanides Incorporated Molybdates and Tungstates Materials* [D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2012. (in Chinese)



王林香(1979-),女,甘肃秦安人,博士,副教授,2010年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事纳米发光材料的研究,
E-mail: wanglinxiang23@126.com