

复合钙钛矿型 NaLaMgWO_6 : Eu^{3+} 红色荧光 材料的制备及发光性能研究

李桂芳, 杨 倩, 卫云鸽

(西安电子科技大学 先进材料与纳米科技学院, 西安 710071)

摘 要: 采用固相法合成了新型白光 LED 用红色 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) 系列荧光粉。分别采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、发光光谱等测试手段分析了粉体样品的物相、形貌与发光性质。XRD 分析结果表明: NaLaMgWO_6 具有单斜晶系的复合钙钛矿结构, 空间群为 C2/m 。光谱测试结果表明: $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ 系列荧光粉均可被近紫外光(397 nm)和蓝光(465 nm)有效激发, 其最强发射峰位于 617 nm 处, 属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁。 Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度为 $x=0.5$ 。对荧光粉的发光浓度猝灭曲线分析表明, 在 NaLaMgWO_6 基质中, Eu^{3+} 是通过电偶极-电偶极的多极矩相互作用的方式来实现能量传递的。采用 Judd-Ofelt 理论计算了基质的折射率、 Eu^{3+} 离子的辐射跃迁强度参数(Ω_2)和荧光分支(β)等辐射跃迁参数。

关 键 词: NaLaMgWO_6 : Eu^{3+} 红色荧光粉; 光致发光; 浓度猝灭; Judd-Ofelt 理论

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis and Photoluminescence Properties of Double Perovskite NaLaMgWO_6 : Eu^{3+} Red Phosphors

LI Gui-Fang, YANG Qian, WEI Yun-Ge

(School of Advanced Materials and Nano Technology, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: Series of $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) novel red phosphors were successfully synthesized by the conventional solid state method. The crystal structure, morphology, and luminescence properties of $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ phosphors were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence spectra (PL), respectively. XRD results show that NaLaMgWO_6 phosphor has monoclinic double perovskite structure with space group C2/m . The excitation and emission spectra show that NaLaMgWO_6 : Eu^{3+} phosphor can be effectively excited by near-UV (397 nm) and blue light (465 nm), and exhibits the strongest red emission peak located at 617 nm, which is ascribed to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+} ion. The optimal doping concentration of Eu^{3+} is determined to be $x=0.5$. It can be confirmed that the dipole-dipole interaction plays an important role in the energy transfer in NaLaMgWO_6 : Eu^{3+} phosphors through the concentration quenching curve. In addition, Judd-Ofelt theory is employed to evaluate various radiative parameters, such as the refractive index, the J-O parameters (Ω_2) and the branching ratio (β).

Key words: NaLaMgWO_6 : Eu^{3+} red phosphors; photoluminescence; concentration quenching; Judd-Ofelt theory

白光发光二极管(LED)作为一种新型的固态照明光源,以其节能、环保、寿命长和可靠性高等优

点而被誉为 21 世纪的绿色光源^[1-2]。目前,商业白光 LED 一般采用蓝光 LED 芯片+黄色荧光粉或紫外

LED 芯片+三基色(红、绿、蓝)荧光粉两种方式实现白光输出。但是蓝光 LED 芯片与黄色荧光粉组合形成白光时,由于缺少红色成分,光谱不够宽,使得白光 LED 的显色指数差^[3];紫外 LED 芯片+三基色荧光粉组合的白光 LED 荧光粉转换效率相对较低,特别是能被紫外光激发的红色荧光粉的研究和应用进展缓慢^[4]。因此开发能够被近紫外和蓝光有效激发的红色荧光粉已成为该领域研究的热点。

Eu^{3+} 具有独特的 $4f^6$ 壳层结构,可以被紫外光(蓝光)或者阴极射线有效激发而实现高色纯度的红光发射,因此经常被用作红色荧光材料的发光中心。近年来,稀土离子 Eu^{3+} 激活的硅酸盐^[5,6]、钒酸盐^[7-8]、磷酸盐^[9-10]和钨钼酸盐^[11-13]红色荧光粉被广泛研究,其中钨酸盐 NaLaMgWO_6 : Eu^{3+} 红色荧光材料以其优良的光学性质和化学稳定性而成为研究热点。 NaLaMgWO_6 具有单斜晶系的复合钙钛矿结构,空间群为 C2/m ,在这种结构中 A 位 Na^+ 离子和 La^{3+} 离子形成层状长程有序结构,并且其格位具有非中心对称性^[14]。根据 Judd-Ofelt 理论,当激活剂 Eu^{3+} 离子掺杂进入 NaLaMgWO_6 基质材料中占据 Gd^{3+} 格位而形成替位式掺杂时, Eu^{3+} 离子的发射光谱中将以电偶极跃迁为主,即呈现位于 617 nm 较好的红光发射。此外 WO_6^{6-} 基团在紫外区具有很强的吸收,可以将吸收的能量传递给 Eu^{3+} 离子,这大大提高了红色荧光粉的外量子效率。但是目前关于 NaLaMgWO_6 基质中 Eu^{3+} 离子的发光机理和浓度猝灭效应的研究还较少。

本研究采用高温固相法合成了 NaLaMgWO_6 : Eu^{3+} 红色荧光粉,并对样品的晶体结构、形貌和发光特性等进行了系统研究,重点探讨 Eu^{3+} 离子的浓度猝灭机理。采用 Judd-Ofelt 理论计算了 Eu^{3+} 离子的折射率、辐射跃迁强度参数(Ω_i)和荧光分支(β)等光学参数,进一步明确了 NaLaMgWO_6 基质中 Eu^{3+} 离子的辐射跃迁特性。

1 实验方法

1.1 样品的制备

采用高温固相法制备 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) 系列荧光粉。首先按照化学计量比称取 Eu_2O_3 (99.99%)、 La_2O_3 (99.95%)、 WO_3 (99.9%)、 Na_2CO_3 (分析纯)和 MgCO_3 (分析纯)等原料,将称量好的各种原料混合在一起倒入玛瑙球磨罐中,并根据物料总量加入适量的无水乙醇进行球磨,球磨时间为 5 h。然后将球磨好的混合物料倒入培养皿中放入 80℃ 的干燥箱中进行烘干,得到前驱粉体。最后将前驱

粉体置于马弗炉中在 1100℃ 下煅烧 4 h,随炉冷却至室温,即得到粉末样品。

1.2 样品的表征

采用日本理学公司的 D/max-2500 型 X 射线衍射仪分析粉末样品的物相,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15418$ nm),管电压 36 kV,管电流 20 mA,扫描步长 0.02° ,扫描范围 $2\theta(15^\circ \sim 85^\circ)$ 。采用日本 JEOL 公司的 JSM-6360 型扫描电子显微镜观测样品显微形貌。采用日本日立公司的 F-7000 型荧光分光光度计测量样品的光致发光特性。采用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司的 FluoroLog-3 型荧光分光光度计测试样品的荧光寿命。所有的测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 粉体的物相分析

图 1(a) 为 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) 系列荧光粉的 XRD 图谱,由图可以看出,当 $x \leq 0.8$ 时,样品中所有的衍射峰与标准衍射卡片 JCPDS37-0243 相一致,主晶相均为单斜晶系的复合钙钛矿结构,即 Eu^{3+} 取代 La^{3+} 并没有改变样品的晶体结构,而是形成了完全固溶体。但当 $x=1$ 时,衍射图谱中出现了一些微弱的杂相峰(\blacklozenge),这可能是由于半径较小的 Eu^{3+} ($R_{\text{Eu}^{3+}}=0.1120$ nm, CN=9) 完全取代半径较大的 La^{3+} ($R_{\text{La}^{3+}}=0.1216$ nm, CN=9) 后,导致容忍因子 t 变小,而 t 的变小又造成形成的钙钛矿结构不稳定,继而产生其它杂质相^[15-16]。观察图 1(b) 可以发现,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大,位于 $2\theta=31^\circ \sim 33^\circ$ 之间 (112) 和 (020) 晶面的衍射峰逐渐向大角度方向偏移。这是因为用离子半径较小的 Eu^{3+} 离子取代离子半径较大的 La^{3+} 离子时,离子半径的减小导致晶胞收缩,晶格参数变小。根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知,晶胞参数的变小导致衍射角 θ 变大。

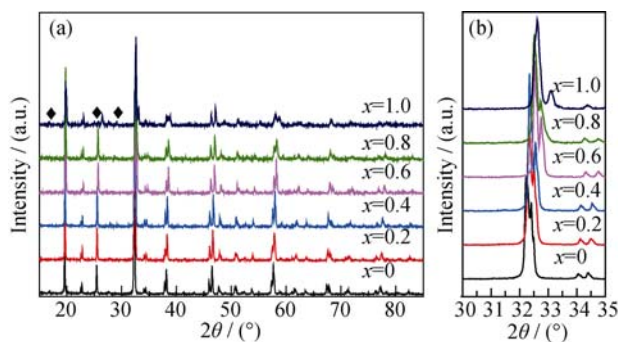


图 1 (a) $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ 荧光粉的 XRD 图谱和(b)位于 $2\theta=31^\circ \sim 33^\circ$ 之间的(112)和(020)晶面的衍射峰偏移图

Fig. 1 XRD patterns (a) and (112) and (020) diffraction peak position offset (b) of $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ phosphors

为了进一步精确 NaLaMgWO_6 的晶体微观结构和晶格常数, 将标准卡片 ICSD#174386 的结构参数作为初始值, 利用 Rietveld 精修方法对 NaLaMgWO_6 样品的 XRD 数据进行结构精修, 图 2 为精修结构结果。在 NaLaMgWO_6 中, 剩余残差因子 $R_p=6.63$, 加权剩余方差因子 $R_{wp}=9.61$, 两者均小于 10%, 说明精修结果可信。 NaLaMgWO_6 具有单斜晶系的复合钙钛矿结构, 空间群为 $C2/m$, 晶胞参数为 $a=0.78078\text{ nm}$ 、 $b=0.78161\text{ nm}$ 、 $c=0.78971\text{ nm}$, $\beta=90.12^\circ$, $V=0.48246\text{ nm}^3$ 。 NaLaMgWO_6 的晶体结构如图 3 所示, 在这种复合钙钛矿结构中, A 位 Na^+ 离子和 La^{3+} 离子形成层状长程有序结构; B 位 $\text{Mg}^{2+}/\text{W}^{6+}$ 与周围的氧离子形成氧八面体, 这些氧八面体按照岩盐结构在空间形成长程有序结构层, 并且由于二阶姜-泰勒效应的存在使得 $\text{Mg}^{2+}/\text{W}^{6+}$ 偏离了氧八面体的体心位置而产生扭曲变形。氧八面体的这种畸变弥补了 $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$ 位层状结构的不稳定性而使层状结构能稳定存在, 也就是说这两种扭曲是同步的, 如果其中任何一种结构被打破或消失则会造成另一种结构的消失^[17]。

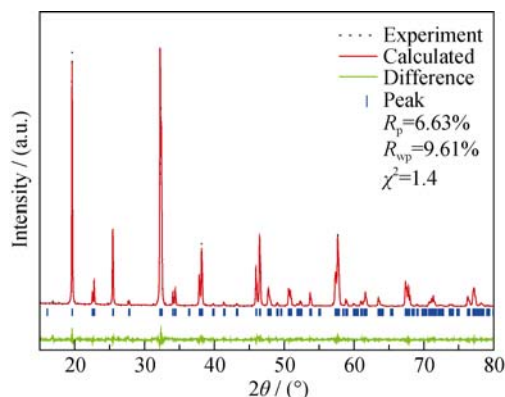


图 2 NaLaMgWO_6 基质的 Rietveld 精修图谱

Fig. 2 Rietveld refinement of XRD pattern for NaLaMgWO_6 host

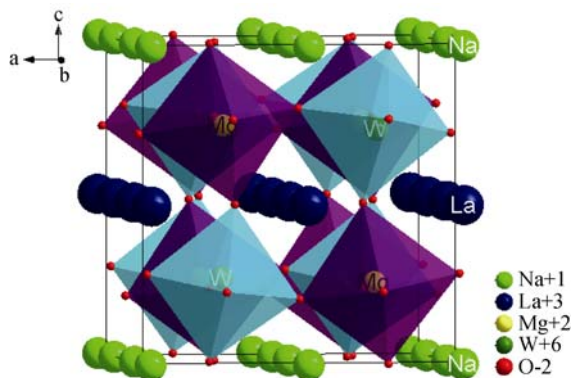


图 3 NaLaMgWO_6 晶体结构图

Fig. 3 Crystal structure of NaLaMgWO_6

2.2 粉体的微观相貌分析

图 4 为掺杂不同 Eu^{3+} 浓度的 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ 荧光粉的扫描电镜照片, 由图中可看出, 当 $x=0$ 时, 样品的晶粒较小, 形状较规则, 平均粒径在 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 左右。随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的升高, 样品中颗粒形貌出现不均匀现象, 大颗粒数目逐渐增多, 平均粒径逐渐增大。当 Eu^{3+} 掺杂浓度增大到 $x=1.0$ 时, 样品的颗粒形貌趋于均匀, 颗粒尺寸明显变大, 结晶状态良好, 平均粒径达到 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

2.3 粉体的发光特性研究

图 5 是监测波长为 617 nm 时, $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ 荧光粉的激发光谱图。由图 5 可以看出, 所制备的荧光粉的激光光谱由一个宽带峰和一组尖锐的线状峰组成(横坐标位于 $303\sim 315\text{ nm}$ 处的隔断区为由仪器引起的光栅次级衍射峰)。其中 $250\sim 350\text{ nm}$ 之间的宽带峰是由位于 285 nm 处的 $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{W}^{6+}$ 的电荷迁移带和位于 320 nm 处的 $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移带两部分组成, 且两部分的激发峰有一定的重叠。而位于 $350\sim 550\text{ nm}$ 的一组尖锐激发峰来自于 Eu^{3+} 的 $4f$ 组态内的 $4f-4f$ 的跃迁吸收, 从左到右依次为 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_4$ (362 nm), ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{L}_7$ (378 nm), ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{L}_6$ (397 nm), ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_3$ (416 nm), ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_2$ (465 nm)^[18]。其中位于 397 nm 处的和 465 nm 的 2 个激发峰强度较强, 分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_2$ 跃迁, 与现阶段

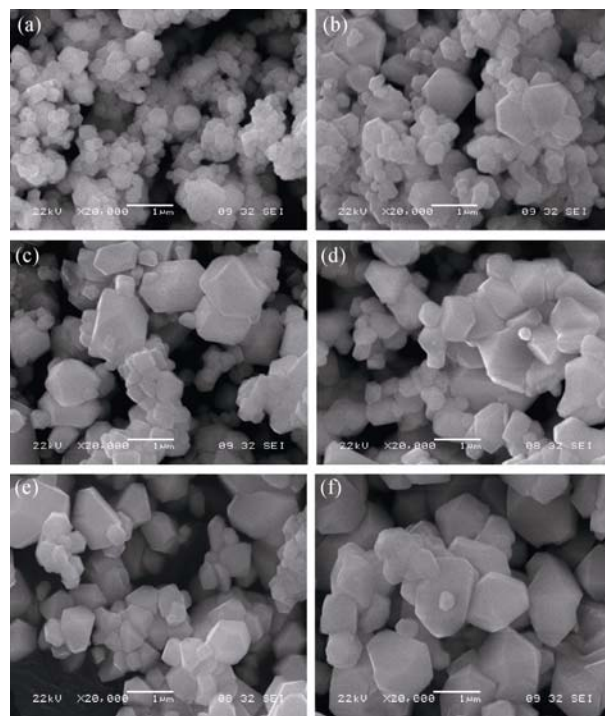


图 4 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ 荧光粉的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ phosphors
(a) $x=0$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.4$; (d) $x=0.6$; (e) $x=0.8$; (f) $x=1.0$

合成白光 LED 所用的近紫外光与蓝光 LED 芯片相符。此外,从图 5 还可以发现,属于 Eu³⁺ 离子的 CTB 和特征激发峰强度均随着 Eu³⁺ 掺杂浓度的增加,先增大后减小,最佳掺杂量为 $x=0.5$ 。

图 6 为 320、397 和 465 nm 不同激发波长下, NaLa_{0.5}Eu_{0.5}MgWO₆ 荧光粉的发射光谱,由图可见,320、397 和 465 nm 激发下样品的发射光谱相似,其发射光谱由六个线状发射峰组成,均来自于 Eu³⁺ 的特征谱线,从左到右依次分别对应于 $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (536 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (580 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (617 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (653 nm) 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (695 nm)^[19], 其中位于 617 nm 处的电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发射峰的强度远远大于位于 592 nm 处的磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发射峰强度。Eu³⁺ 离子的发光特性随其周围晶格对称性的变化而变化。NaLaMgWO₆ 属于复

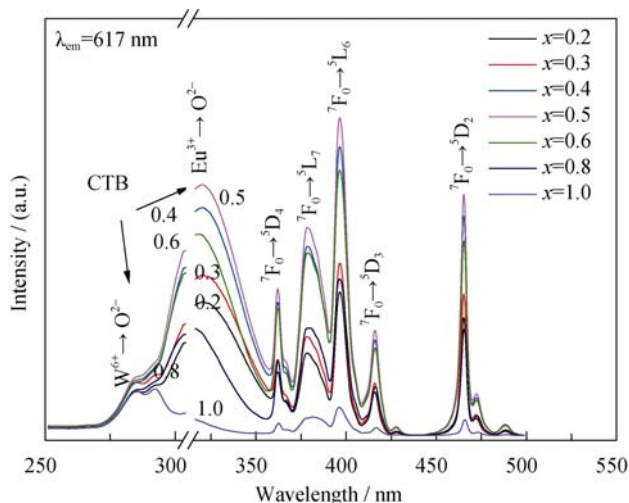


图 5 NaLa_{1-x}Eu_xMgWO₆ 荧光粉的激发光谱

Fig. 5 Excitation spectra of NaLa_{1-x}Eu_xMgWO₆ phosphors

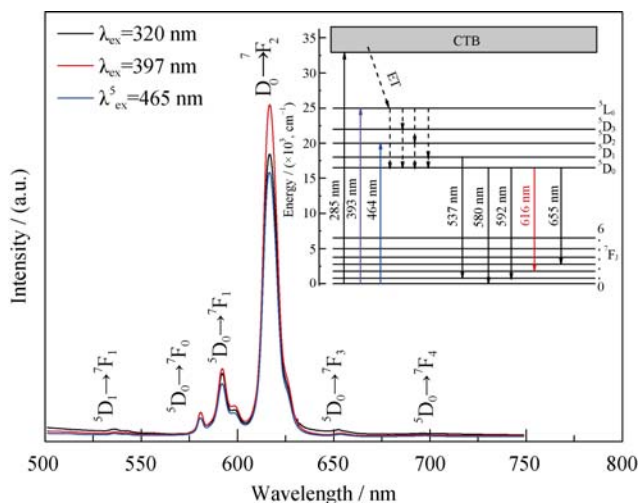


图 6 不同激发波长下 NaLa_{0.5}Eu_{0.5}MgWO₆ 荧光粉的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of NaLa_{0.5}Eu_{0.5}MgWO₆ phosphors at different excitation wavelength

Inset shows schematic energy-level diagram Eu³⁺ ions in NaLaMgWO₆

合钙钛矿结构,在这种结构中, Eu³⁺ 部分取代 La³⁺ 后所占据的格位具有非对称中心性。根据跃迁选择定则,占据非中心对称格位的 Eu³⁺ 离子的发射光谱中将以电偶极跃迁为主,即呈现位于 617 nm 的较好的红光发射。

Eu³⁺ 的发光特性与基质材料的晶体结构密切相关。在 320、397、465 nm 波长激发下, NaLaMgWO₆ 基质中 Eu³⁺ 离子吸收能量由基态(7F_0)分别进入相应的激发态(CTB, 5L_6 , 5D_2),然后处于各激发态的电子通过无辐射跃迁的方式交叉驰豫到更低的 5D_1 或 5D_0 能级,最后辐射跃迁回到基态,并发射 $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3$) 的能级跃迁发射峰^[20],如图 6 所示。

2.4 浓度猝灭机制分析

图 7 为 397 nm 波长激发下, NaLa_{1-x}Eu_xMgWO₆ 荧光粉的发射光谱随 Eu³⁺ 离子掺杂浓度的变化曲线,由图可见,不同 Eu³⁺ 离子掺杂浓度样品的发射光谱中发射峰的位置和峰型基本没有变化,而样品的发射强度随着 Eu³⁺ 离子掺杂量增加先增大后减小,当 $x=0.5$ 时,发光强度达到最大值。引起这一现象主要是由于浓度猝灭现象的存在。当 Eu³⁺ 离子的掺杂量增大时, Eu³⁺-Eu³⁺ 之间的距离缩短,无辐射的能量传递几率增强,从而导致发射几率减少,发光强度明显减弱。根据文献报道,能量传递的临界距离(R_C)可以表示为^[21]:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi\chi_c N} \right)^{1/3} \quad (1)$$

式中, χ_c 为临界浓度, N 和 V 分别为晶胞中可被激活离子替换的阳离子晶格位置数和晶胞体积。对于

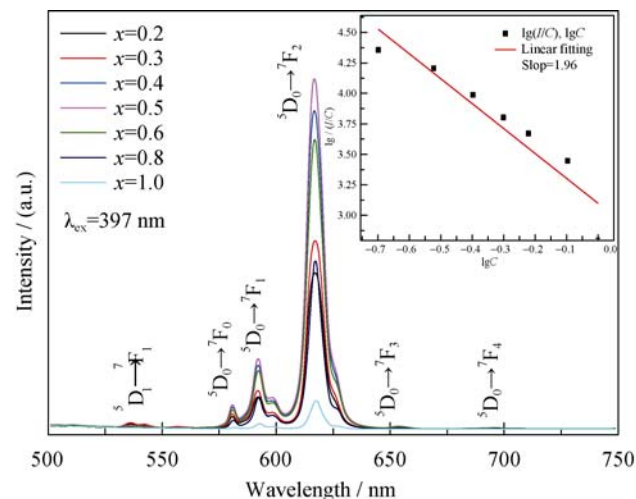


图 7 NaLa_{1-x}Eu_xMgWO₆ 荧光粉的发射光谱图

Fig. 7 Emission spectra of NaLa_{1-x}Eu_xMgWO₆ phosphors

Inset shows the relation between the $\lg C$ and $\lg (I/C)$ for $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition of Eu³⁺

NaLaMgWO₆ 荧光粉来说, $N=4$, $V=0.48246 \text{ nm}^3$ 。将上述参数带入方程(1), 可以计算出临界距离 $R_C \approx 0.8 \text{ nm}$ 。稀土离子之间的无辐射能量传递过程包括交换相互作用和多极矩相互作用。一般认为当 $R_C > 0.5 \text{ nm}$ 时, 在浓度猝灭过程中多极矩相互作用发挥着主要作用。

能量传递是稀土离子之间普遍存在的一种现象, 主要是通过离子间的能级匹配来进行能量交换的物理过程。Huang 等^[22]的早期报导以及近年来的相关研究^[23]证实 Eu^{3+} 离子的发光强度 I 与掺杂浓度 C 之间存在如下关系式:

$$\lg\left(\frac{I}{C}\right) = -\frac{s}{d} \lg C + \lg f \quad (2)$$

式中 C 为掺杂浓度, f 为材料系数(同一基质为常数), d 为能量传递维数($d=3$), 当 $s=6, 8, 10$ 时, 分别对应于电偶极-电偶极、电偶极-电多极和电多极-电多极的多极矩相互作用; 当 $s=3$ 时, 即为交换相互作用。根据(2)式对不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的数据进行线性拟合, 得到斜率约为 -1.96 , 因此 $s=5.88$ (如图 7 插图所示)。结合(1)和(2)式结果, 可以认为在 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ 荧光粉中引起 Eu^{3+} 浓度猝灭效应的能量传递方式主要为电偶极-电偶极相互作用。

为了进一步证实 NaLaMgWO₆ 基质中 Eu^{3+} 离子浓度猝灭现象的存在, 对 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgWO}_6$ 荧光粉中 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁发光进行了荧光寿命测试, 其荧光衰减曲线如 8 所示。衰减曲线均采用单指数公式进行拟合:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (3)$$

式中 I_0 和 I 分别为时间等于 0 和 t 时荧光粉的发光强度, τ 为荧光寿命。拟合结果表明: 荧光寿命随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大单调减小, 当 Eu^{3+} 离子浓度高于 $x=0.6$ 时, 荧光寿命衰减曲线明显偏离单指数规

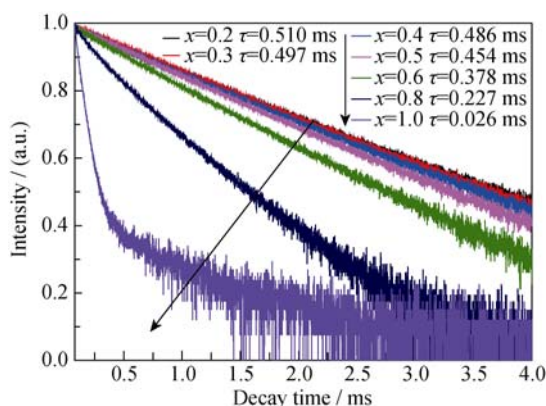


图 8 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁衰减曲线($\lambda_{\text{ex}}=397 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=617 \text{ nm}$)
Fig. 8 Decay curves of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+}
($\lambda_{\text{ex}}=397 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=617 \text{ nm}$)

律。这主要是因为 Eu^{3+} 掺杂浓度较低时, $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 发光中心之间几乎不存在能量传递作用, 所以荧光衰减满足单指数衰减过程; 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大, $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 之间的相互作用逐渐加强, 非辐射跃迁几率增大, 导致荧光寿命衰减曲线偏离单指数规律。 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0 时, 其荧光寿命分别为 0.510、0.497、0.486、0.454、0.378、0.227 和 0.026 ms。

2.5 Judd-Ofelt 理论分析

Judd-Ofelt (J-O) 理论是通过理论求解稀土离子的辐射跃迁强度参数(Ω_λ)、荧光分支(β)及各个能级跃迁辐射寿命等 J-O 参数来分析基质材料中稀土离子 f-f 能级跃迁性质, 也就是说通过 J-O 理论人们能够将实验数据与理论公式相结合得到光学跃迁强度参数。一般情况下, J-O 理论是通过测量材料的吸收光谱来计算的, 所以其理论主要适用于稀土离子掺杂的透明材料^[24-25]。然而对于大多数 Eu^{3+} 离子掺杂的红色荧光粉来说, 其吸收光谱的准确测量都较困难, 所以本研究通过分析 NaLaMgWO₆: Eu^{3+} 荧光材料的发射光谱来对其 J-O 参数进行计算。

NaLaMgWO₆: Eu^{3+} 荧光粉的发射光谱由多个线状发射峰组成, 均来自于 Eu^{3+} 的特征谱线, 分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0 \sim 6$) 跃迁, 其中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁为磁偶极跃迁, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4,6}$ 为电偶极跃迁, 跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 跃迁既有磁偶极跃迁的成分又有电偶极跃迁的成分。以 $\text{NaLa}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MgWO}_6$ 为例, 通过分析其发射光谱可以计算出 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0 \sim 6$) 跃迁发射峰的积分强度和发射峰对应的平均能量(cm^{-1}), 列于表 1 中。

发射光谱总的积分强度 I ($I = \sum_{J=0-6} I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J)$)

正比于 Eu^{3+} 离子所有辐射跃迁速率之和, 如(4)式:

$$I = \alpha \sum_{J=0-6} A(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J) \quad (4)$$

式中 α 为比例系数, $A_{^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J}$ 为 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 各个能级辐射跃迁速率。由于 Eu^{3+} 能级辐射跃迁速率总和与荧光粉的荧光寿命成反比, 即

$$\sum_{J=0-6} A(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J) = \frac{1}{\tau}$$

因此, 根据公式(4)可以计算出 $\alpha=34.4$ 。此外, 利用各能级的发射强度与辐射跃迁速率之间的比例关系 $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J) = \alpha A(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J)$, 可以得出 Eu^{3+} 离子各能级辐射跃迁速率 $A(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J)$ 。而荧光

分支比(β)可以用公式(5)表示:

表1 NaLaMgWO₆中Eu³⁺离子的⁵D₀→⁷F_J跃迁发射速率和荧光分支比

Table 1 Radiative transition rates and branch ratios for⁵D₀→⁷F_J of NaLaMgWO₆ phosphors

Transition	Wavelength/nm ⁻¹	Transition rate/s ⁻¹	β/%
⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	17241.38	27.468	1.33
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	16891.89	220.392	10.70
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	16207.45	1795.735	87.18
⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	15313.93	7.645	0.37
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	14388.49	8.523	0.42

$$\beta = \frac{A_{J \rightarrow J'}}{\sum_{J=0,1,2,3,4} A_{J \rightarrow J'}} \quad (5)$$

因此,将 $A_{J \rightarrow J'}$ 带入关系式可以计算各能级的荧光分支比 β ,计算结果列于表1中。

根据J-O理论,Eu³⁺离子的⁵D₀→⁷F₁磁偶极跃迁速率可以表示为:

$$A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4 \nu_{\text{md}}^3}{3h(2J+1)} n^3 S_{\text{md}} \quad (6)$$

式中 ν_{md} 为⁵D₀→⁷F₁磁偶极跃迁发射峰的中心波数(cm⁻¹); h 为普朗克常数($h=6.626 \times 10^{-27}$ erg·s); J 为跃迁初态的光谱支项,在这里 $J=0$; S_{md} 为磁偶极跃迁强度,因为磁偶极跃迁几乎不受外部环境的影响,所以对于确定的跃迁 S_{md} 可以认为是一个与基质无关的常数,即 $S_{\text{md}}=7.83 \times 10^{-42}$ esu·cm²。 n 为基质的折射率。将 $A_{J \rightarrow J'}$ 带入公式(6)可以得到

NaLaMgWO₆基质的折射率 $n=2.16$ 。⁵D₀→⁷F_{2,4,6}为电偶极跃迁,根据J-O理论其辐射跃迁速率可以表示为:

$$A_{J \rightarrow J'}^{\text{ed}} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu_J^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle \Psi_J \| U^{\lambda} \| \Psi'_{J'} \rangle^2 \quad (7)$$

式中 e 为电子电量($e=4.803 \times 10^{-10}$ esu), h 为普朗克常数, ν_J 为⁵D₀→⁷F_{2,4,6}电偶极跃迁发射峰的中心波数(cm⁻¹), $\langle \Psi_J \| U^{\lambda} \| \Psi'_{J'} \rangle^2$ 为跃迁的约化矩阵元的平方,对于 $J'=2, 4, 6$ 三跃迁峰,其值分别为0.0032、0.0023、0.0002^[26-27]。因此,公式(7)可以被简化为:

$$A_{J \rightarrow J'}^{\text{ed}} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu_J^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \Omega_{\lambda} \langle \Psi_J \| U^{\lambda} \| \Psi'_{J'} \rangle^2 \quad (8)$$

由于各能级的跃迁速率与其发射光谱积分面积成正比,因此电偶极跃迁速率与磁偶极跃迁速率之比可以表示为:

$$\frac{\int I_J dk}{\int I_{\text{md}} dk} = \frac{A_{J \rightarrow J'}^{\text{ed}}}{A_{J \rightarrow J'}^{\text{md}}} = \frac{e^2 k_J^3}{S_{\text{md}} k_{\text{md}}^3} \frac{(n^2+2)^2}{9n^2} \Omega_{\lambda} \langle \Psi_J \| U^{\lambda} \| \Psi'_{J'} \rangle^2 \quad (9)$$

根据(9)式,通过分析Eu³⁺发射光谱中⁵D₀→⁷F_{2, 4, 6}各能级跃迁的积分强度,可以计算出跃迁强度参数 $\Omega_{2, 4, 6}$,在这里由于⁵D₀→⁷F₆跃迁发射强度较弱,几乎无法观测到,因此仅对 $\Omega_{2, 4}$ 进行了计算,其结果列于表2。从表2中可以发现, $\Omega_2 > \Omega_4$,这说明在NaLaMgWO₆基质中Eu³⁺离子所在的格点位置具有非中心对称性,且其周围环境表现出高共价性。

表2 NaLaMgWO₆:Eu³⁺荧光粉的J-O参数

Table 2 J-O parameters of NaLaMgWO₆:Eu³⁺ phosphors

Host	Source	$\Omega_2 / (10^{-20}, \text{cm}^2)$	$\Omega_4 / (10^{-20}, \text{cm}^2)$	τ / ms
BaWO ₄ :Eu ³⁺ , Sm ³⁺	[25]	8.650	3.67	0.55
NaY(WO ₄) ₂ :Eu ³⁺	[26]	8.610	1.12	1.03
Ba ₅ Gd ₈ Zn ₄ O ₂₁	[27]	12.700	4.50	0.75
NaLaMgWO ₆ :Eu ³⁺	Present work	8.735	0.82	0.45

3 结论

采用传统的高温固相法成功合成了NaLa_{1-x}Eu_xMgWO₆系列红色荧光粉。NaLaMgWO₆荧光粉具有单斜晶系的复合钙钛矿结构,空间群为C2/m。在397和465 nm激发下,NaLa_{1-x}Eu_xMgWO₆发射位于617 nm处的红色发光,且Eu³⁺离子的最佳掺杂浓度为 $x=0.5$ 。通过对荧光粉发光的浓度猝灭曲线分析,判断Eu³⁺在NaLaMgWO₆基质中的能量传递过程主要是通过电偶极-电偶极的多极矩相互作用方式来完成。采用J-O理论对NaLaMgWO₆:Eu³⁺荧光粉基质的折射率、Eu³⁺离子的辐射跃迁强度参数(Ω_{λ})和荧光分支(β)等辐射跃迁参数进行了计算,得到其基质折射率约为2.16。Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₂跃迁所对应的辐射跃迁强度参数 Ω_2 和荧光分支比 β 均大于其它跃迁参数,这证明在NaLaMgWO₆基质中Eu³⁺离子所在的格点位置具有非中心对称性,且其周围环境表现出高共价性。

参考文献:

- [1] LI GOU-GANG, TIAN YING, ZHAO YUN, *et al.* Recent progress in luminescence tuning of Ce³⁺ and Eu²⁺ activated phosphors for pc-WLEDs. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**(23): 8688–8713.
- [2] ZENG QI-HUA, ZHANG XIN-GUO, HE PEI, *et al.* Research on rare-earth tungstates red phosphors for white-light emitting diodes. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(10): 1009–1014.
- [3] SHANG MENG-MENG, LI CHUN-XIA, LIN JUN. How to produce white light in a single-phase host? *Chem. Soc. Rev.*, 2014,

- 45(18)**: 1372–1386.
- [4] CHIEN TZU-CHIN, HWANG CHII-SHYANG, YOSHIMURA MASAHIRO, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of fluorite-related $(Y_{1-x}Eu_x)_{10}W_2O_{21}$ phosphor. *Ceram. Int.*, 2015, **41(1)**: 155–161.
 - [5] SUN WEN-ZHI, PANG RAN, LI HAI-FENG, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of novel red-emitting $Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8$: Eu^{3+}/Sm^{3+} phosphors. *J. Rare Earth*, 2015, **33(8)**: 814–819.
 - [6] WANG PING, YANG DING-MING, HE XIAO-LIN, *et al.* Synthesis and luminescence properties of red-emitting phosphor Na_2ZnSiO_4 : Eu^{3+} under blue light excitation. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, **43(1)**: 93–97.
 - [7] ZHANG FENG, ZHANG WEI-FENG, ZHANG ZHI-YA, *et al.* Luminescent characteristics and energy transfer of a red-emitting YVO_4 : Sm^{3+} , Eu^{3+} phosphor. *J. Lumin.*, 2014, **152(2)**: 160–164.
 - [8] DENG CHAO, LIN LI-TIAN, TANG LI, *et al.* Synthesis and luminescence of $ScVO_4$: Eu^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} phosphors. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36(11)**: 1246–1250.
 - [9] YAN MI-FANG, XUE LI-HONG, YAN YOU-WEI. Preparation and luminescence properties of $M_{1.95}P_2O_7$: $0.05Eu^{3+}$ ($M=Ba, Sr, Ca$) red emitting phosphors. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, **41(3)**: 342–346.
 - [10] WANG TAO, HU YI-HUA, LI CHEN, *et al.* Luminescence properties and energy transfer of a red-emitting $Ca_3(PO_4)_2$: Sm^{3+} , Eu^{3+} phosphor. *J. Mater. Sci: Mater Electron.*, 2015, **26(7)**: 5360–5367.
 - [11] GUO CHONG-FENG, YANG HYUN-KYOUNG, JEONG JUNG-HYUN. Preparation and luminescent properties of phosphor $Mg_2(MoO_4)_4$: Eu^{3+} ($M=Ca, Sr$ and Ba). *J. Lumin.*, 2010, **130(8)**: 1390–1393.
 - [12] JIN YE, ZHENG JIN-JU. Photoluminescence studies of red-emitting $Y_3Mo_2O_{12}$: Eu^{3+} , Sm^{3+} as a near-UV convertible phosphor. *Mater. Lett.* 2014, **114**: 4–6.
 - [13] LI GUI-FANG, GAO SHUO, HE WEN-WEN. Preparation and photoluminescence properties of the Sm^{3+} , Eu^{3+} co-doped $CaWO_4$ phosphors. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2015, **126(21)**: 3272–3275.
 - [14] HOU JING-SHAN, YIN XIN, HUANG FU-QIANG, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of $NaLaMgWO_6$: RE^{3+} ($RE=Eu, Sm, Tb$) phosphor for white LED application. *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47(6)**: 1295–1300.
 - [15] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, 1976, **A32(5)**: 751–767.
 - [16] ZHANG LE, LIU QUAN, DING NAN, *et al.* Dual-channel enhanced luminescence of double perovskite $NaGdMgWO_6$: Eu^{3+} phosphor based on alternative excitation and delayed quenching. *J. Alloys Compd.*, 2015, **642**: 45–52.
 - [17] ZHANG LE, ZHOU LU, PENG HAN, *et al.* Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} -activated double perovskite $NaGdMg(W, Mo)O_6$ - a potential red phosphors for solid state lighting. *J. Mater. Chem. C*, 2012, **1(1)**: 54–57.
 - [18] LONG SHENG, HOU JING-SHAN, ZHANG GANG-HUA, *et al.* High quantum efficiency red-emission tungstate based phosphor $Sr(La_{1-x}Eu_x)_2Mg_2W_2O_{12}$ for WLEDs application. *Ceram. Int.*, 2013, **39(5)**: 6013–6017.
 - [19] MAO JIN-WEI, LU SHU-CHEN, QU XIU-RONG, *et al.* Preparation and luminescent properties of $Sr_{0.8-x}Ba_xEu_{0.2}WO_4$ red phosphors for white LED. *Acta Phys. Sin.*, 2013, **62(3)**: 037803–1–7.
 - [20] LI LIN-LIN, LIU LU, ZI WEN-WEN, *et al.* Synthesis and luminescent properties of high brightness $MLa(WO_4)_2$: Eu^{3+} ($M=Li, Na, K$) and $NaRE(WO_4)_2$: Eu^{3+} ($RE=Gd, Y, Lu$) red phosphors. *J. Lumin.*, 2013, **143(6)**: 14–20.
 - [21] ZHU HE-KAI, FANG MING-HAO, HUANG ZHAO-HUI, *et al.* Photoluminescence properties of $Li_2Mg_2(WO_4)_3$: Eu^{3+} red phosphors with high color purity for white LEDs applications. *J. Lumin.*, 2015, **172**: 180–184.
 - [22] HUANG SHI-HUA, LOU LI-REN. Concentration dependence of sensitizer fluorescence intensity in energy transfer. *Chinese Journal of Luminescence*, 1990, **11(1)**: 1–7.
 - [23] TIAN YUE, CHEN BAO-JIU, TIAN BI-NING, *et al.* Concentration dependent luminescence and energy transfer of flower-like $Y_2(MoO_4)_3$: Dy^{3+} phosphors. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509(20)**: 6096–6101.
 - [24] TIAN YUE, CHEN BAO-JIU, HUA RUI-NIAN, *et al.* Optical transition, electron-phonon coupling and fluorescent quenching of $La_2(MoO_4)_3$: Eu^{3+} phosphors. *J. Appl. Phys.*, 2011, **109(5)**: 053511–1–6.
 - [25] BOUZIDI C, FERHI M, ELHOUCHEH H, *et al.* Spectroscopic properties of rare-earth (Eu^{3+} , Sm^{3+}) doped $BaWO_4$ powder. *J. Lumin.*, 2015, **161**: 448–455.
 - [26] TIAN YUE, CHEN BAO-JIU, HUA RUI-NIAN, *et al.* Self-assembled 3D flower-shaped $NaY(WO_4)_2$: Eu^{3+} microarchitectures: Microwave-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescent properties. *CrystEngComm.*, 2012, **12**: 1760–1769.
 - [27] TIAN BI-NING, CHEN BAO-JIU, TIAN YUE, *et al.* Excitation pathway and temperature dependent luminescence in color tunable $Ba_5Gd_8Zn_4O_{21}$: Eu^{3+} phosphors. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**: 2338–2344.