

Eu³⁺ 的掺杂浓度对 NaLa(WO₄)₂: Eu³⁺ 发光性能的影响^①

魏 岳^② 李志强^a 孙 伟^b 蒋树刚
(保定学院物理系 河北省保定市七一东路 3027 号 071000)
^a 河北大学物理科学与技术学院 河北省保定市 071000)
^b 河北软件学院 河北省保定市 071000)

摘 要 采用水热法, 合成了 NaLa(WO₄)₂: Eu³⁺ 纳米发光材料。利用激发光谱和发射光谱研究了材料的发光特性。结果表明, Eu³⁺ 离子的掺杂浓度为 3% 时, 样品有较好的发光特性。样品的激发光谱有 3 个主激发峰, 分别位于 270、392nm 和 464nm 处。发射光谱主峰为 614nm 线谱, 此为 Eu³⁺ 的发光。
关键词 水热法; NaLa(WO₄)₂: Eu³⁺; 掺杂浓度
中图分类号: O482. 32; O657. 31 **文献标识码**: A **文章编号**: 1004-8138(2011)04-1663-04

1 引言

钨酸盐化学性质稳定、具有优良的导热性和机械性能, 而且钨酸盐红色荧光粉能被 392nm 左右的紫光、464nm 左右的蓝光以及 530nm 左右的绿光有效激发, 具有广泛的适应性, 更为难得的是, 在以上 3 个波段的激发下都能产生波长约在 614nm 处的红光发射^[1]。所以稀土掺杂的钨酸盐受到众多材料领域研究人员的关注。

早在 20 世纪 70 年代, Powell R C^[2] 等人对 CaWO₄ 及 Eu³⁺ 掺杂的 CaWO₄ 体系的发光和能量传递进行过详细研究。Tyminski J K^[2,3] 等人也研究了 Ca_{1-x}Eu_xWO₄ 的发光性能与能量传递过程。近年来, 林海^[4] 等人采用提拉法生长了掺钕钨酸钪钠晶体, 对其吸收光谱分析表明: 晶体在 805nm 附近有较强、较宽的吸收峰, 适合于激光二极管泵浦^[5]。本文利用水热法, 在较低的温度下制备了 Eu³⁺ 不同掺杂浓度的钨酸镧钠发光粉体, 可为白光发光二极管(LED)用新型红色发光材料的设计和开发提供一定的理论依据, 对促进白光 LED 的实际应用有一定的指导作用。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氧化镧(La₂O₃, 含量≥98. 0%); 氧化铕(Eu₂O₃, 含量≥99. 0%); 钨酸钠(Na₂WO₄ · 2H₂O, 含量≥99. 5%); 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 含量≥99. 0%); 硝酸(HNO₃, 含量≥98. 0%)。实验用水为去离子水。
A1104N 型电子天平称(上海精密科学仪器公司); RF-540 荧光分光光度计(日本岛津公司); HZ 系列水热反应釜(郑州合众仪器有限公司)。

① 国家自然科学基金项目(60678006); 河北省自然科学基金资助项目(F2004000130)
② 联系人, 手机: (0) 13582395239; E-mail: weiyue789@126.com; 地址: 河北省保定市秀兰锦观城北 1 号楼 708; 邮编: 071000
作者简介: 魏岳(1976—), 女, 河北省满城县人, 助教, 硕士, 主要从事物理教学与研究工作。
收稿日期: 2011-01-10; 接受日期: 2011-02-23

2.2 实验方法

将一定质量的 La_2O_3 和 Eu_2O_3 按不同摩尔比混合,将过量 HNO_3 加入混合物中使其充分反应后,得到透明溶液,再加热蒸发除去多余的 HNO_3 ,制得硝酸盐,将其溶于 40mL 去离子水中,得到溶液 A。然后,将 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和一定摩尔浓度的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵的混合物溶于 40mL、75℃ 的去离子水中,形成溶液 B。最后,将 A 溶液缓慢滴加入 B 溶液中,形成白色粘稠状液体,移入反应釜,加去离子水至填充度 70%,170℃ 水热处理 72h,然后断电自然降到室温。取出沉淀物后用去离子水清洗数次后,70℃ 干燥处理,得最终样品。

重复上述过程,分别制得了 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 1%、2%、3% 和 4% 的样品。

3 结果与讨论

利用荧光光谱法监测样品 614nm 发射光的强度,测量样品的激发光谱,如图 1 所示。

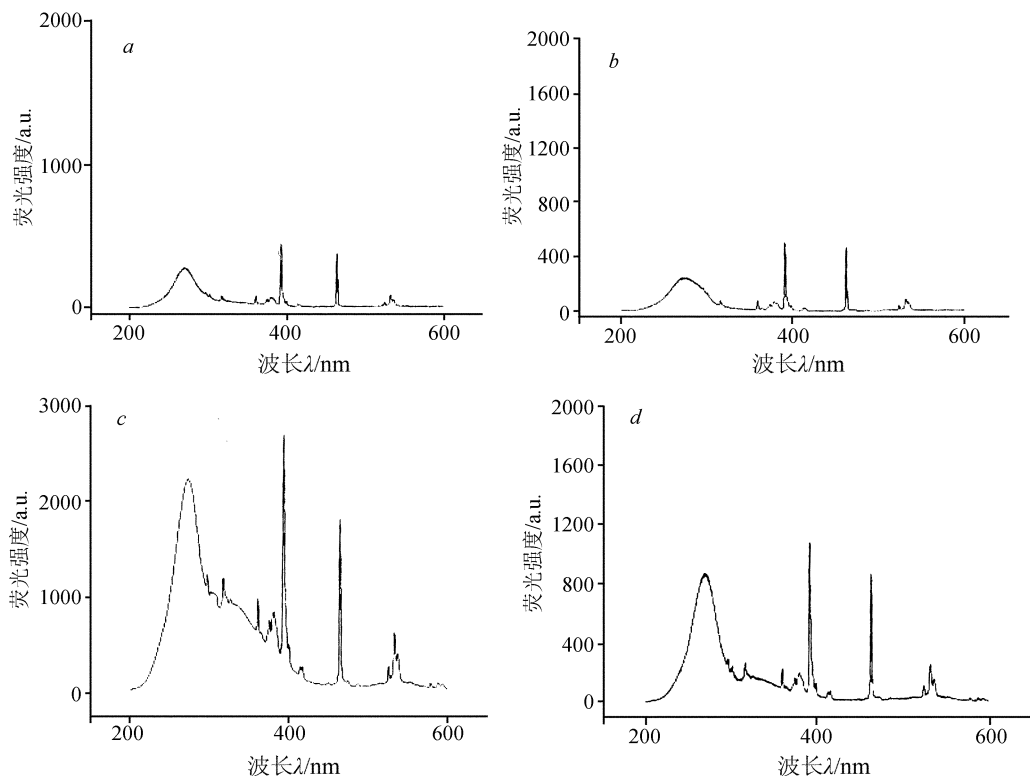


图 1 样品的激发光谱

a —— Eu^{3+} = 1% 时的激发光谱; b —— Eu^{3+} = 2% 时的激发光谱;
 c —— Eu^{3+} = 3% 时的激发光谱; d —— Eu^{3+} = 4% 时的激发光谱。

由图 1 可看出有 4 个明显激发峰。532nm 处有一较弱激发峰,对应于 Eu^{3+} 离子 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 能级跃迁的吸收。另外 3 个较强,分别是位于 250—300nm 处的宽带峰(峰值位于 270nm 处)、392nm 和 464nm 处的锐峰。250—300nm 处的宽带吸收是 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ 之间的电荷迁移引起的,谱带的特点是有较强的强度和较宽的宽度,带的宽度一般比 $f \rightarrow d$ 的跃迁带宽两倍以上。而 392nm 处的激发峰对应于 Eu^{3+} 离子 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 能级跃迁的吸收,此峰为激发谱中的最强峰,说明在 392nm 波长激发下能够产生较强吸收。464nm 处的激发峰对应于 Eu^{3+} 离子 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 能级跃迁的吸收。

图 2 是 Eu^{3+} 掺杂浓度为 1%、2%、3%、4% 时样品的发射光谱,可以看出 614nm 处有一主发射

峰, 属于 Eu^{3+} 的电偶极子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 能级跃迁, 形成 Eu^{3+} 的特征发射峰, 发红色荧光。594nm 和 703nm 处有两个较弱发射峰, 分别属于磁偶极子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 的能级跃迁, 这两个弱激发峰对样品的发光贡献很小。

由样品的发射光谱图还可看到, 3 个发射峰的位置没有因为 Eu^{3+} 掺杂量不同而发生改变, 整个发射光谱的形状也不随 Eu^{3+} 掺杂量的改变而变化。当 Eu^{3+} 掺杂的摩尔分数为 1% 时, 发射光谱的曲线最低, 说明此时荧光粉的发光强度最小, 当 Eu^{3+} 掺杂的摩尔分数由 1% 增加到 3% 时, 可以看到发射光谱的曲线在逐渐升高, 说明发光粉的发光强度在增强。但是当 Eu^{3+} 掺杂的摩尔分数继续增大到 4% 时, 可以看到发射峰的峰值相对于掺杂 3% 时减小了将近 50%, 说明发光粉的发光强度也会降低很多。这是由于相邻 Eu^{3+} 离子之间的交叉驰豫, 导致能量非辐射传递增加造成的。也就是说, 当前驱体中 Eu^{3+} 浓度较低时, 在一定的空间范围内, Eu^{3+} 离子的数量少使得相邻 Eu^{3+} 之间的距离太长, 能量传递自然会受到阻碍, Eu^{3+} 浓度升高会使能量传递变得容易, 而且传递得速度加快, 所以样品发光强度增大, 但是当 Eu^{3+} 浓度升高到一定值时, 非辐射跃迁过程增多, 对辐射跃迁造成一定影响, 发光强度就会随之降低。可见, 荧光粉的发光强度并不会随着激活剂掺杂量的增加一直增大, 在本实验条件下, Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度为 3%, 此时样品的发光强度最好。

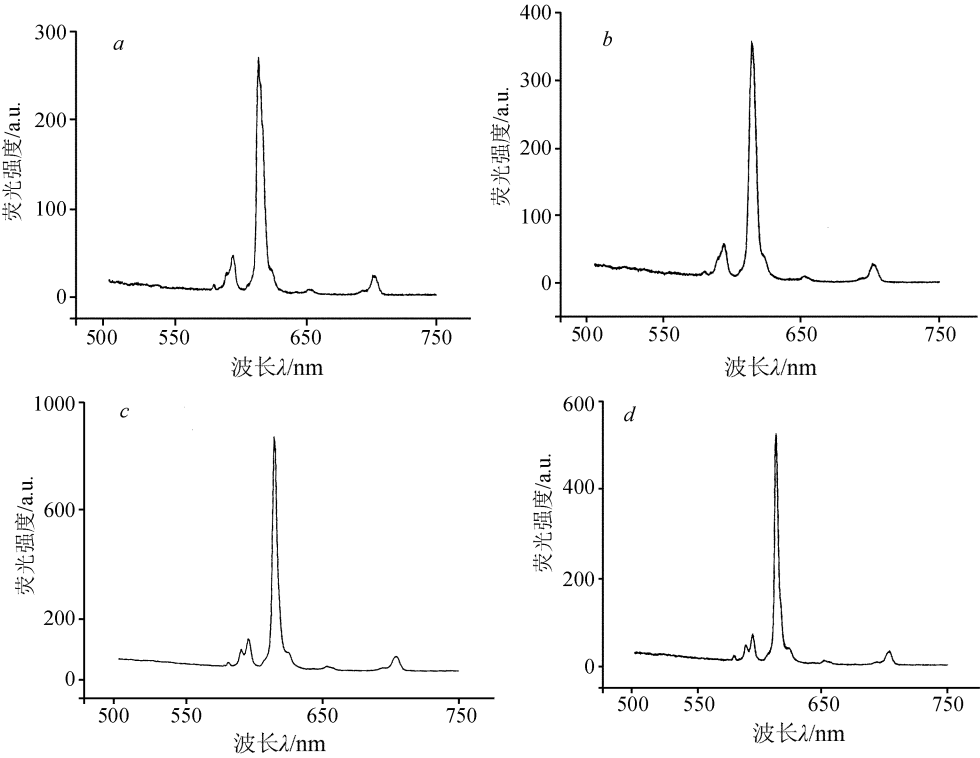


图 2 样品的发射光谱

a —— $\text{Eu}^{3+} = 1\%$ 时的发射光谱; b —— $\text{Eu}^{3+} = 2\%$ 时的发射光谱;
 c —— $\text{Eu}^{3+} = 3\%$ 时的发射光谱; d —— $\text{Eu}^{3+} = 4\%$ 时的发射光谱。

4 结论

本实验采用水热法, 合成了 Eu^{3+} 不同掺杂浓度的 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米发光材料。利用样品的激发光谱和发射光谱研究其发光性能, 探究了 Eu^{3+} 的掺杂浓度对样品光谱性能的影响。结果表明: 在水热反应温度为 170℃, 水热反应时间为 72h, 表面活性剂 CTAB 浓度为 0.15mol/L 的条件

下, Eu^{3+} 离子的最佳掺杂浓度为 3%, 此时样品的发光强度最好。

参考文献

- [1] Shinde V R, Shim H S, Gujar T P *et al.* A Solution Chemistry Approach for the Selective Formation of Ultralong Nanowire Bundles of Crystalline $\text{Cd}(\text{OH})_2$ on Substrates[J]. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(5): 1008—1012.
- [2] Tyminski J K, Powell R C. Luminescence of Calcium Tungstate Crystals[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1974, **61**(10): 4003—4011.
- [3] Tyminski J K, Lawson C M, Powell R C. Energy Transfer Between Eu^{3+} Ions in LiNbO_3 , CaWO_4 and $\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ Crystals[J]. *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**(9): 4318—4322.
- [4] 林海. $\text{Ho}_x\text{:Yb}_y\text{:KGd}_{(1-x-y)}(\text{WO}_4)_2$ 激光晶体生长与性能研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2007.
- [5] Pode R B, Dhoble J. Photoluminescence in $\text{CaWO}_4\text{:Bi}^{3+}$, Eu^{3+} Material[J]. *Physica Status Solidi(b)*, 1997, **20**(3): 571—577.

Effect of Doping Concentration of Eu^{3+} on Luminescence of $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2\text{:Eu}^{3+}$

WEI Yue LI Zhi-Qiang^a SUN Wei^b JIANG Shu-Gang

(Department of Physics, Baoding University, Baoding, Hebei 071000, P.R. China)

^a(College of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071000, P. R. China)

^b(Hebei Software Institute, Baoding, Hebei 071000, P. R. China)

Abstract $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2\text{:Eu}^{3+}$ nano luminescent material was synthesized by hydrothermal method, and the luminescence properties of materials were analyzed by excitation and emission spectrum. The sample had good luminescence properties when doping concentration of Eu^{3+} was 3%. The $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2\text{:Eu}^{3+}$ contained three excitation peaks: 270, 392nm and 464nm. The emission peak of 614nm was attributed to the luminescence of Eu^{3+} .

Key words Hydrothermal Method; $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2\text{:Eu}^{3+}$; Doping Concentration

这真是令人啼笑皆非
——由重大发明写成的论文被判为“没有发表价值”

欢迎作者将被他刊拒绝的佳作再投本刊

在物理学的科技成就中, 激光可算是仅次于核能的 1 项重大发明创造。第 1 台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼(见本刊《邮票上的科学家——佼佼者之路》一书中之 M4)发明的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文, 理由是: 这是微波激光物理方面的文章, 对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着, 梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志, 这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来, 梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训, 本刊收到的论文, 即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突, 只要是言之有理, 也给予发表。因为“仁者见之谓之仁, 智者见之谓之智”(《周易·系辞上》), 不同人从不同角度看问题, 难免不同。我们欢迎作者将被他刊判为“没有发表价值”的佳作, 再投本刊。

繁荣学术交流事业, 需要“宽容”精神!

光谱实验室编辑部