

Combustion Synthesis and Luminescence Properties of $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ Phosphors

Xianhua Qian, Dafeng Zhang, Mingxia Du, Yanyan Gao, Xipeng Pu*, Xiulan Zhang, Jing Ma

School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng
Email: *xipengpu@hotmail.com, baihualinchina@163.com

Received: Oct. 21st, 2011; revised: Nov. 26th, 2011; accepted: Nov. 28th, 2011

Abstract: $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ red phosphors were successfully synthesized by the combustion method. The influences of calcination temperature and Eu^{3+} doping amount on the structure and luminescence properties of as-synthesized samples were explored. The phase composition and optical properties of as-synthesized samples were studied by X-ray powder diffraction and photoluminescence spectra. UV-vis spectra were used to measure the light absorption spectrum of the phosphors. The results show that the samples have the similar scheelite phase structure belonging to tetragonal system and have strong absorption in the region of UV and near-UV. The luminescence results show that the emission spectra under 394 nm excitation consist of the orange region ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (594 nm) and the red region ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (617 nm). The high ratio of the red emission to the orange emission is advantageous to obtain a phosphor with good CIE chromaticity coordinates.

Keywords: Combustion Method; $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$; Phosphor; Luminescence

$\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ 的燃烧法制备及发光性能

钱先华, 张大风, 杜明霞, 高岩岩, 蒲锡鹏*, 张秀兰, 马婧

材料科学与工程学院, 聊城大学, 聊城
Email: *xipengpu@hotmail.com, baihualinchina@163.com

收稿日期: 2011年10月21日; 修回日期: 2011年11月26日; 录用日期: 2011年11月28日

摘要: 采用燃烧法制备了系列 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ 红色荧光粉, 探索了煅烧温度及 Eu^{3+} 掺杂量对样品结构与发光性能的影响。分别利用 X 射线粉末衍射仪(XRD)、紫外/可见/近红外分光光度计(UV-vis)以及荧光分光光度计(PL)对样品进行了表征。结果表明: 得到的样品具有四方晶系的白钨矿结构; 荧光粉在紫外-近紫外波段均有较强的吸收, 在 394 nm 近紫外光激发下得到发射谱图的主要发射峰为 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 橙光和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 红光特征跃迁发射, 红光发射的强度是橙光发射的~6.2 倍, 有利于得到色纯度较高的荧光粉。

关键词: 燃烧法; $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$; 荧光粉; 发光

1. 引言

近几年, 白光 LED 照明的兴起促进了不同种类高效荧光粉的出现, 高校及企业相关科研人员研究了不同盐类作为基质的稀土掺杂发光材料的荧光粉, 例如硅酸盐、多铝酸盐、硼酸盐、磷酸盐、钒酸盐、钼

酸盐和钨酸盐等^[1-6]。其中具有白钨矿结构的双钨酸盐体系材料具有优良的热稳定性、化学稳定性和高色纯度等优点^[7-9]。Guo 等人^[10]采用改进的固相法制备了 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉, 有浓度猝灭现象, 确定了的最佳掺杂量为 5 mol%; Gu 等人^[11,12]采用水热法成功制备了不同形貌但规整统一的 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉, 发现粉体的形貌对其发光性能有显著影

*通讯作者。

响; Xue 等人^[13]采用水热法成功制备了系列 NaLa(WO₄)₂:Eu³⁺ 红色荧光粉, 讨论了水热反应时间对粉体发光性能的影响; Wang 等人^[14]采用水热法成功制备了系列 NaLa(WO₄)₂:Eu³⁺ 红色荧光粉, 有浓度猝灭现象。但是, 采用燃烧法制备 NaLa(WO₄)₂:Eu³⁺ 红色荧光粉还未见报道, 燃烧法具有以下优点: 过程简单, 合成温度低, 反应时间短, 粉体结晶性好, 合成粉体粒度小, 适于合成多组分粉体^[15]。

本实验采用燃烧法制备系列 NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ 红色荧光粉。首先固定 NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ 中 Eu³⁺ 的掺杂量 $x = 0.2$, 在 700°C~1100°C 煅烧 2 h 得到样品, 通过测试确定制得发光最佳样品的最佳温度; 其次, 改变的 NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ 中 Eu³⁺ 的掺杂量 x , 在最佳温度下煅烧制得样品, 确定 Eu³⁺ 的最佳掺杂量。

2. 实验部分

2.1. NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ 荧光粉的制备

本文以尿素为燃料、金属硝酸盐为氧化剂, 采用燃烧法制备系列 NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 荧光粉, 试验用的原料有: 钨酸铵(AR, 分析纯), 硝酸钠(AR), La₂O₃(99.99%), Eu₂O₃(99.99%), 浓硝酸(AR), 尿素, 去离子水。按化学计量比称量原料, 首先, 用少量浓硝酸溶解已经称量好的 La₂O₃ 和 Eu₂O₃, 蒸干去除多余的硝酸, 加入 10 ml 去离子水得到硝酸镧和硝酸铕的澄清混合溶液 A; 用 40 ml 去离子水溶解硝酸钠、钨酸铵、尿素得到混合溶液 B, 然后, 边搅拌边将 B 溶液滴加到 A 溶液中; 对 A 和 B 的混合溶液进行加热搅拌, 直至混合溶液变为干胶状; 把干胶状物质转移到预热到 500°C 的马弗炉中, 使其燃烧反应 10 min 后取出, 研磨后, 将粉末样品转移到马弗炉中, 在 700°C~1100°C 温度下煅烧 2 h, 研磨后得到荧光粉样品。

2.2. 表征

用 X 射线粉末衍射仪(德国布鲁克公司 D8 ADVANCE, 40 kV, 30 mA, 铜靶 K_α 辐射线, 波长为 0.15406 nm, 扫描速率为 6°/min, 步长为 0.02°) 测试样品的物相结构; 用紫外/可见/近红外分光光度计(日本岛津公司 UV-3600, 以硫酸钡作为参考) 表征样品的紫外-可见吸收光谱; 用荧光分光光度计(Hitachi F-7000)

表征样品的激发光谱和发射光谱。所有测试均在室温下进行。

3. 结果与讨论

3.1. NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ 荧光粉的物相结构分析

图 1 为不同煅烧温度下得到的 NaLa_{0.8}Eu_{0.2}(WO₄)₂ 红色荧光粉的 XRD 图谱。如图 1 所示, 不同温度下得到的样品均为四方晶系的白钨矿结构, 衍射峰图谱与标准卡片图谱 JCPDS-79-1118 相对应。样品的主衍射峰随着温度的升高先增强后减弱, 说明制备过程中煅烧温度会影响样品的结晶度。

图 2 给出了 NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ ($x = 0.1, 0.6, 1.0$) 红色荧光粉的 XRD 图谱。由图 2 可见, 随着 La³⁺ 被 Eu³⁺ 取代, NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ 红色荧光粉的物相结构没有发生改变, 每个衍射峰都能和标准图谱的衍射峰一一对应, 但由图 2 中插图可见, 随着 x (0~1.0) 数值的增大, 荧光粉的 XRD 图谱中的衍射峰向大角偏移, 由布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可知, 荧光粉的晶胞随着掺杂量的增加逐渐变小, 这是由 Eu³⁺ 离子半径小于 La³⁺ 离子半径造成的。随着晶格发生畸变, 将会影响到荧光粉的发光性能。

3.2. NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ 荧光粉的光学性能分析

图 3 为 NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ ($x = 0, 0.1, 1.0$) 样品的紫外-可见吸收图谱。由图 3 可见, 样品在 200~350 nm

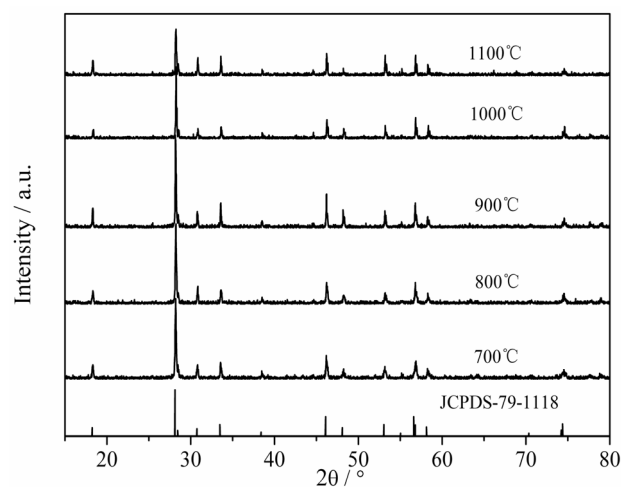


Figure 1. XRD patterns of NaLa_{0.8}Eu_{0.2}(WO₄)₂ phosphors synthesized at different temperatures
图 1. 不同温度下得到的荧光粉 NaLa_{0.8}Eu_{0.2}(WO₄)₂ 的 XRD 图谱

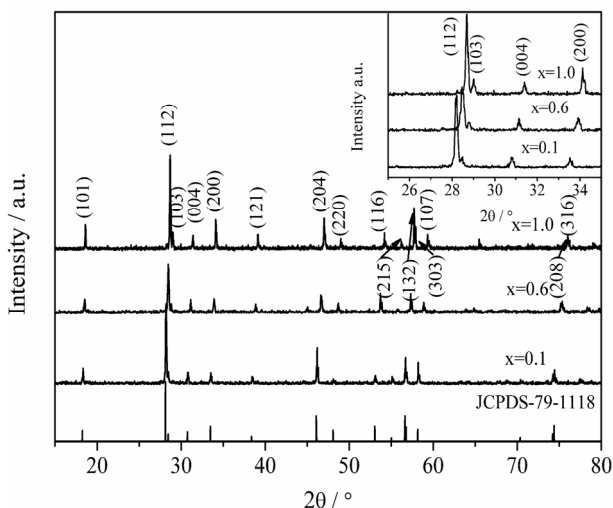


Figure 2. XRD patterns of the as-synthesized NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ (x = 0.1, 0.6, 1.0) phosphors. The curves (Figure 2. inset) are obtained by enlarging the region from 25° to 35°
图 2. NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ (x = 0.1, 0.6, 1.0) 荧光粉的 XRD 图谱; 插图 为 NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ (x = 0.1, 0.6, 1.0) 荧光粉在 2θ 范围 25°~35° 的放大的 XRD 图谱

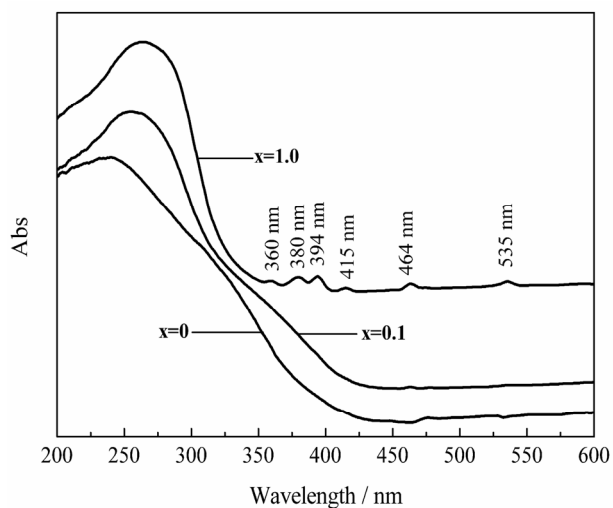


Figure 3. UV-Vis spectra of the NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ (x = 0, 0.1, 1.0) phosphors
图 3. NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ (x = 0, 0.1, 1.0) 样品的紫外 - 可见吸收图谱

之间都有一个宽带吸收, 对应 W⁶⁺~O²⁻之间(及 x > 0 时, Eu³⁺~O²⁻之间)的电荷迁移跃迁, 很明显的是: 随着 x(Eu 的化学计量摩尔数)值增大, 宽带变窄, 且主峰位置向长波方向偏移; x = 1.0 时, 在 360 nm、380 nm、394 nm、415 nm 和 464 nm 处出现了 Eu³⁺的特征吸收峰, 分别对应于 Eu³⁺的 ⁷F₀→⁵D₄, ⁵G₁, ⁵L₇, ⁵L₆, ⁵D₃, ⁵D₂ 特征跃迁; 而 x = 0 时没有 Eu³⁺的特征吸收峰; x = 0.1 时, 图谱中可以看出有很弱的 Eu³⁺的特征吸收峰;

因此, 随着 Eu³⁺浓度的增加, Eu³⁺的特征吸收越明显。

图 4 给出了 NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ (x = 0.1, 1.0) 红色荧光粉以 617 nm 为检测波长的激发图谱。从图中可以看到, 样品的激发图谱由 200~330 nm 的宽激发带和 350~500 nm 的尖锐峰群两部分组成; 宽激发带对应于 W⁶⁺~O²⁻之间和 Eu³⁺~O²⁻之间的电荷迁移跃迁, 说明 WO₄²⁻ 可以吸收能量并传递给 Eu³⁺; 尖锐峰群(特征激发峰)是 Eu³⁺的 4f 层电子从低能级基态跃迁到高能级激发态所致, 即对应于 ⁷F₀→⁵D₂, ⁵D₃, ⁵L₆, ⁵G₁, ⁵L₇, ⁵D₄。对于 ⁷F₀→⁵L₆ (394 nm) 峰来说, x = 1 时样品的激发峰强度是 x = 0.1 时样品的强度的 5.45 倍, 所以用 (n-UV) 394 nm 激发 x = 1 时样品得到发射光最强。

图 5 为不同温度下得到的 NaLa_{0.8}Eu_{0.2}(WO₄)₂ 红色荧光粉的发射图谱。从图中可以发现, 煅烧温度为 1100°C 时样品发光强度最高; 主要发射峰有两个, 即 617 nm (⁵D₀→⁷F₂) 红光发射峰和 594 nm (⁵D₀→⁷F₁) 橙光发射峰, 且红光发射峰为主要发射峰, 红光强度与橙光强度的比例越大越有利于得到高色品的荧光粉。Eu³⁺在晶体中所占据的格位影响最强发射峰波长的位置, 当 Eu³⁺在不对称反演中心时, 主要发射峰以 ⁵D₀→⁷F₂ 电偶极跃迁发射; 当 Eu³⁺在对称反演中心时, 主要发射峰以 ⁵D₀→⁷F₁ 磁偶极跃迁发射。从图 1 中可以发现, 随着煅烧温度的升高, 得到的荧光粉的 XRD 衍射峰位置没有变化, 但峰与峰之间的相对强度发生了变化, 晶格发生了畸变; Eu³⁺离子更加均匀的分布在有利于发光性能的晶格位置, 即晶粒发育完美程度愈加完善, 可能导致了荧光粉发光强度增强的原因。所以确定制备 Eu³⁺不同掺杂浓度的系列荧光粉的温度为 1100°C。

图 6 为 NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ (x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) 红色荧光粉的发射图谱。从图中可以发现, 随着掺杂浓度的增加, 荧光粉的发光强度逐渐增强, 没有浓度猝灭现象。结合图 2 可知, 随着 Eu³⁺掺入量的增加, 样品的晶格发生畸变越明显, 晶格塌陷, 离子之间的距离减小, 激活剂离子周围环境发生变化, 更加有利于能量传递, 进而提高样品的发光强度。

4. 结论

采用燃烧法通过改变二次煅烧温度和 Eu³⁺离子的掺杂浓度成功制备了一系列 NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ 红色

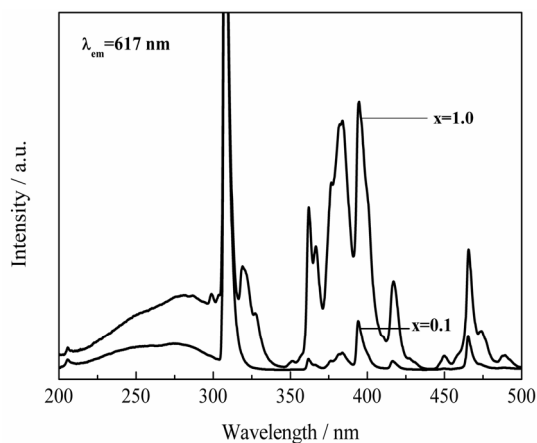


Figure 4. The excitation spectra of the NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ (x = 0.1, 1.0) phosphors

图 4. NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ (x = 0.1, 1.0) 荧光粉的激发图谱

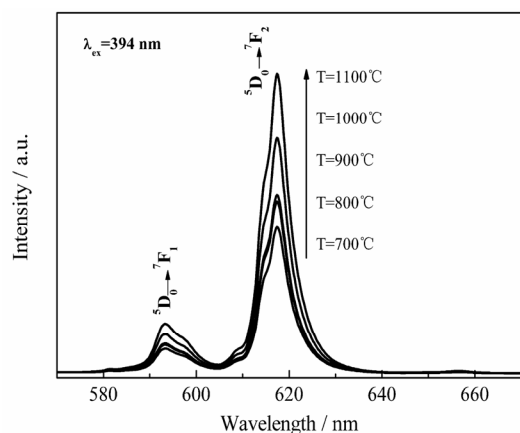


Figure 5. The emission spectra of the phosphors synthesized at different temperatures

图 5. 不同温度下得到的荧光粉的发射图谱

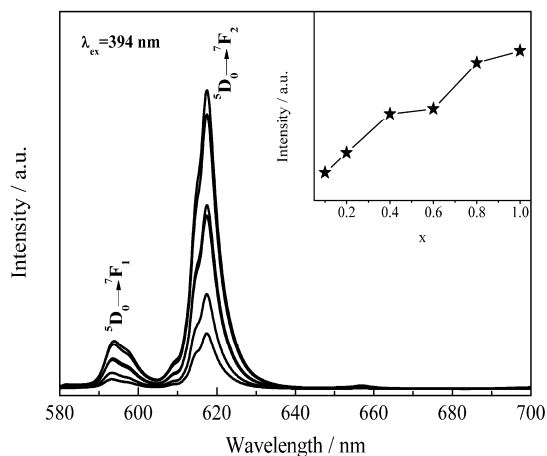


Figure 6. The emission spectra of the NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ (x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) phosphors

图 6. NaLa_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ (x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) 荧光粉的发射图谱

荧光粉。XRD 结果表明：得到的荧光粉样品均为四方晶系的白钨矿结构，无杂相出现。荧光性能结果得知：最佳温度为 1100°C；Eu³⁺完全取代 La³⁺时，样品发光效果最优，即无浓度猝灭现象出现；样品在波长为 394 nm 的近紫外光的激发下发出色品优异的红光，在近紫外激发 LED 照明领域具有潜在的应用价值。

5. 致谢

本文研究工作得到了聊城大学大学生科技文化创新基金项目(SRT11016CL2)的支持，在此表示感谢。

参考文献 (References)

- [1] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, et al. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(6): 511-516.
- [2] M. William, S. Shionoya and H. Yamamoto. *Phosphor Handbook* (2nd Edition). Boca Raton: CRC Press, 2006: 340.
- [3] Y. L. Huang, Y. Nakai, T. Tsuboi, et al. The new red-emitting phosphor of oxyfluoride Ca₂RF₄PO₄:Eu³⁺ (R = Gd, Y) for solid state lighting applications. *Optics Express*, 2011, 19(7): 6303-6311.
- [4] G. Blasse, B. C. Grabmaier. *Luminescent materials*. Berlin: Springer Verlag, 1994.
- [5] 孙家跃, 杜海燕. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [6] 吴洪鹏, 颜鲁婷, 王鹏等. 白光 LED 用钼酸盐体系红色荧光粉的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(11): 2065-2068.
- [7] 薛宁, 邹永金, 樊先平. 稀土掺杂复式钨酸盐纳米晶体的制备及发光性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2007, 25(2): 217-217.
- [8] X. H. Qian, X. P. Pu, D. F. Zhang, et al. Combustion synthesis and luminescence properties of NaY_{1-x}Eu_x(WO₄)₂ phosphors. *Journal of Luminescence*, 2011, 131(8): 1692-1695.
- [9] B. Glorieux, V. Jubera, A. Apeceixborde, et al. Luminescence properties of tungstates and molybdates phosphors: illustration on ALn(MO₄)₂ compounds (A = alkaline cation, Ln = lanthanides, M = W, Mo). *Solid State Sciences*, 2011, 13(2): 460-467.
- [10] Y. Guo, M. Sun, W. M. Guo, et al. Luminescent properties of Eu³⁺ activated tungstate based novel red-emitting phosphors. *Optics and Laser Technology*, 2010, 42(8): 1328-1331.
- [11] J. Gu, Y. C. Zhu, H. B. Li, et al. Morphology controllable synthesis and luminescence properties of NaLa(WO₄)₂:Eu microcrystals. *Solid State Sciences*, 2010, 12(7): 1192-1198.
- [12] J. Gu, Y. C. Zhu, H. B. Li, et al. Uniform Ln³⁺ (Eu³⁺, Tb³⁺) doped NaLa(WO₄)₂ nanocrystals: Synthesis, characterization, and optical properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183(3): 497-503.
- [13] N. Xue, X. P. Fan, Z. Y. Wang, et al. Synthesis process and the luminescence properties of rare earth doped NaLa(WO₄)₂ nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69(8): 1891-1896.
- [14] F. Wang, X. P. Fan, D. B. Pi, et al. Hydrothermal synthesis and luminescence behavior of rare-earth-doped NaLa(WO₄)₂ powders. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(3): 825-830.
- [15] J. J. Kingsley, K. C. Patil. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. *Materials Letters*, 1998, 6(11): 427-432.