

文章编号 1672-6634(2023)06-0071-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023040008

Eu³⁺ 激活的氟钼酸盐红色荧光粉及其发光性能研究

魏东磊¹, 杨希峰¹, 刘玉申¹, SEO Hyo Jin², 黄彦林³

(1. 常熟理工学院 电子信息工程学院, 江苏 常熟 215500; 2. 国立釜庆大学 物理系, 韩国 釜山 608-737;

3. 苏州大学 材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123)

摘要 采用高温固相法制备了新型红色荧光粉 KGd_{4-4x}Eu_{4x}[Mo₃O₁₅]F($x=0.1\sim1.0$), 研究了其物相组成、形貌、光致发光光谱、发光衰减特性和应用性能。结果表明, 该荧光粉具有立方结构、空间群为 $Pn-3n$ (222)。荧光粉在近紫外(395 nm)和蓝光(465 nm)区间都具有非常高的激发效率, 与商用 InGaN 半导体芯片的发射波长匹配。且在近紫外光的激发下呈现出位于 613 nm 的明亮红色发光, 对应于 Eu³⁺ 离子的电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 。发光的量子效率结果表明其最佳发光效率是 67.3% ($x=0.5$)。由于结构中 MoO₆ 多面体中 F⁻ 离子的存在, 使得 KGd_{4-4x}Eu_{4x}[Mo₃O₁₅]F($x=0.1\sim1.0$) 和 Eu³⁺ 激活的钼酸盐氧化物相比具有优越的发光效率和热稳定性。基于其良好发光性能, 该荧光粉是一种性能优异的白光 LED 用红光荧光粉。

关键词 氟钼酸盐; 荧光粉; Eu³⁺; 热激活能; 白光 LED

中图分类号 O482.3

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Eu³⁺ Activated Fluoro-Molybdate Red-Emitting Phosphor and Its Luminescent Properties

WEI Donglei¹, YANG Xifeng¹, LIU Yushen¹,
SEO Hyo Jin², HUANG Yanlin³

(1. School of Electronic and Information Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China;

2. Department of Physics and Interdisciplinary Program of Biomedical Engineering, Pukyong National University,

Busan 608-737, Republic of Korea; 3. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science,

Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract A new type of red-emitting KGd_{4-4x}Eu_{4x}[Mo₃O₁₅]F ($x=0.1\sim1.0$) was prepared using a high-temperature solid-state method, and the phase composition, morphological characteristics, photoluminescence spectra, emission decay curves, and application performances were studied. The results show that the phosphor has a cubic structure and a single-phase composition with a space group of $Pn-3n$ (222). The luminescence has excellent excitation efficiency in the near-UV (395 nm) and blue light (465 nm) wave-length range,

收稿日期: 2023-04-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(62074019, 62174016); 苏州市科技项目(SZS2020313)资助

通讯作者: 黄彦林, 男, 汉族, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 发光材料, E-mail: huang@suda.edu.cn; 刘玉申, 男, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 光电材料, E-mail: yslu@csu.edu.cn.

which well matches the emission wavelength of commercial InGaN semiconductor chips. And under the excitation of near-UV light, it exhibits a bright red luminescence at 613 nm, corresponding to the electric dipole transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ of Eu^{3+} ions. The luminescence quantum efficiency indicates that its optimal efficiency is 67.3% ($x=0.5$). Due to the existence of F^- ions in the MoO_6 polyhedron in the structure, $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.1\sim 1.0$) has superior luminescence efficiency and thermal stability compared with Eu^{3+} activated molybdate oxides. Based on its excellent luminescent performance, this phosphor is a potential and excellent red phosphor for white LED.

Key words fluoro-molybdate; phosphor; Eu^{3+} ; thermal activation energy; white LED

1 引言

基于半导体二极管(Light-emitting diode, LED)的固态照明是一种新兴的照明和显示技术,它具有节能、环保、长寿命、显色指数高等无可比拟的优点。基于固体照明的广泛应用,对白光 LED 的研究得到了迅速发展。目前实现白光 LED 照明技术有多种,有两种技术最为活跃,一是以近紫外 LED 芯片+红蓝绿三基色荧光粉,显色指数较好;二是蓝色 LED 芯片+黄色荧光粉,该技术显色指数较低,常常需要补充红发光材料^[1]。因此,红色荧光粉是需求量较大的重要材料之一^[2-4]。

在稀土激活剂中, Eu^{3+} 离子是最重要的红色发光离子,具有从 5D_0 激发态到 ${}^7F_{0-6}$ 基态的红色发光^[5,6]。 Eu^{3+} 掺杂的荧光粉通常被认为是光电子照明和显示器件的理想红色组分。根据晶体场理论, Eu^{3+} 离子的发光性质和基质有依赖关系。基质结构的微小变化对 Eu^{3+} 掺杂荧光粉的光谱有明显的影响,如晶格强度、能量转移、缺陷、温度等。因此,选择合适的基质对于发光材料至关重要。在众多的基质材料中,钨/钼酸盐氧化物是实现 Eu^{3+} 离子红色发射的最理想的材料之一。 Eu^{3+} 激活钨/钼酸盐红色发射材料一直得到广泛的研究,原因是钨/钼酸盐主体中的 $(\text{W}/\text{Mo})\text{O}_6$ 或 $(\text{W}/\text{Mo})\text{O}_4$ 多面体基团可以有效地吸收紫外线和近紫外线波长范围内的光,并有效传递给 Eu^{3+} 离子,从而实现 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-6}$ 红发光跃迁^[7,8]。

选择了 $\text{KGd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ 作为基质,采用固相合成方法制备了 Eu^{3+} 激活的系列红发光材料。Faurie^[9]首次报道了该类氟钼酸盐 $\text{MN}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (M为碱金属离子,N为稀土离子)的结构,属于立方结构,空间群为 $Pn-3n(222)$, $Z=4$ 。其晶格包含有 $\text{Mo}(\text{O}/\text{F})_6$ 八面体,阳离子位置被碱金属和稀土离子随机占据。该工作选择 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.1\sim 1.0$)为研究对象的主要动机有两个:第一,该氟钼酸盐基质具有较低的电荷转移能量带(Charge transfer band, CTB)。实验证实,钨钼酸盐中的电荷转移来自于多面体 $(\text{W}/\text{Mo})\text{O}_x$ 之中的 $(\text{W}/\text{Mo})^{6+} \rightarrow \text{O}^{2-}$,且和晶体构型和配位数(CNs)密切相关^[8,10]。实验表明,在立方对称结构并含有 MoO_6 多面体的钨钼酸盐中,CTB具有最大的波长(最低的能量)。这种波长常常位于近紫外甚至蓝光区间^[8]。第二,和钼酸盐氧化物相比, $\text{KGd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ 晶格是由 $\text{Mo}(\text{O}/\text{F})_6$ 八面体在三维空间内构成^[9], F^- 离子的加入使得晶格的刚性大幅提高,使得稀土离子激活剂的发光效率提高,发光的热稳定性也大大增强。

采用固相合成方法制备了 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{KGd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$,分析研究了其结构和微观形貌,测量了光致发光激发光谱和发射光谱,并对其光致发光光谱和衰减进行了讨论,探讨了色度、荧光量子效率和热猝灭活化能等性能。

2 实验

$\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.1\sim 1.0$)是采用固相合成法制备,所用原料是高纯的 KF 、 Gd_2O_3 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 Eu_2O_3 。固相合成过程采用分步骤烧结:首先,称取化学计量比的合成原料放入玛瑙研钵中充分混合,然后移至刚玉坩埚中,在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行第一次煅烧,时间为 3 h ;降至室温后取出混合物再次充分研磨和混合,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行第二次煅烧,时间为 5 h ;降至室温后再次取出混合物混合均匀,在 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行最后煅烧,时间为 7 h ,得到 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.1\sim 1.0$)荧光粉。

X射线粉末衍射(XRD)是在Rigaku D/Max 衍射仪(40 kV 、 30 mA)上进行的。扫描电子显微分析

(SEM)是用日立高分辨场发射扫描电镜(Hitachi SU8010)测试。使用 Perkin-Elmer LS-50B 发光光谱仪上测试静态光致发光光谱(PL)。发光量子效率(QE)由 Edinburgh 生产的 FS-920 稳态瞬态荧光光谱仪测量,激发波长(λ_{ex})范围为 200~600 nm,步进波长为 5 nm。发射波长(λ_{em})范围为 200~800 nm,步进波长为 1 nm。仪器狭缝宽度为 5 nm。该光谱仪配备有爱丁堡积分球,单色仪通过光波导与电荷耦合传感器和计算机相连,通过量子产率测量软件计算 QE 值。

3 结构与讨论

3.1 物相组成和微结构特征

图 1(a)是样品的 XRD 图谱。所有样品的 XRD 衍射图谱都具有相似的花样,经过衍射峰的逐个比对,和 Faurie^[9]报道的结果完全一致,因此用固相合成法制备的材料都是由单一物相组成。对样品的 XRD 进行了结构精修,见图 1(b),其特征晶胞参数是 $a=b=c=1.140\ 2\text{ nm}$, $V=1.455\ 575\text{ nm}^3$, $Z=4$ 。K $\text{Gd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ 具有立方结构,空间群是 $Pn\bar{3}n\ (222)$ ^[9]。

图 1(c)是在[001]方向上的结构示意图。晶格是由 Gd^{3+} 、 K^+ 离子和 MoO_6 八面体连接而成。晶格中的阳离子($0.8\text{Gd}+0.2\text{K}$)随机占据的晶体学 Wyckoff 格位是 12e。晶胞体积 V 和 Eu^{3+} 掺杂含量的关系如图 1(d)所示。很明显,随着 Eu 掺杂量的增加,晶胞参数缓慢增大。这是由于和 Gd^{3+} ($0.093\ 2\text{ nm}$)相比, Eu^{3+} ($0.094\ 7\text{ nm}$)具有较大的离子半径引起的。晶胞参数的变化和 Eu^{3+} 掺杂($x=0.1\sim 1.0$)的依赖性具有非线性性质。这遵循了 Vegard 近似经验规则,即对于一个连续的置换固溶体,晶胞参数随掺杂组成具有线性的变化^[11]。

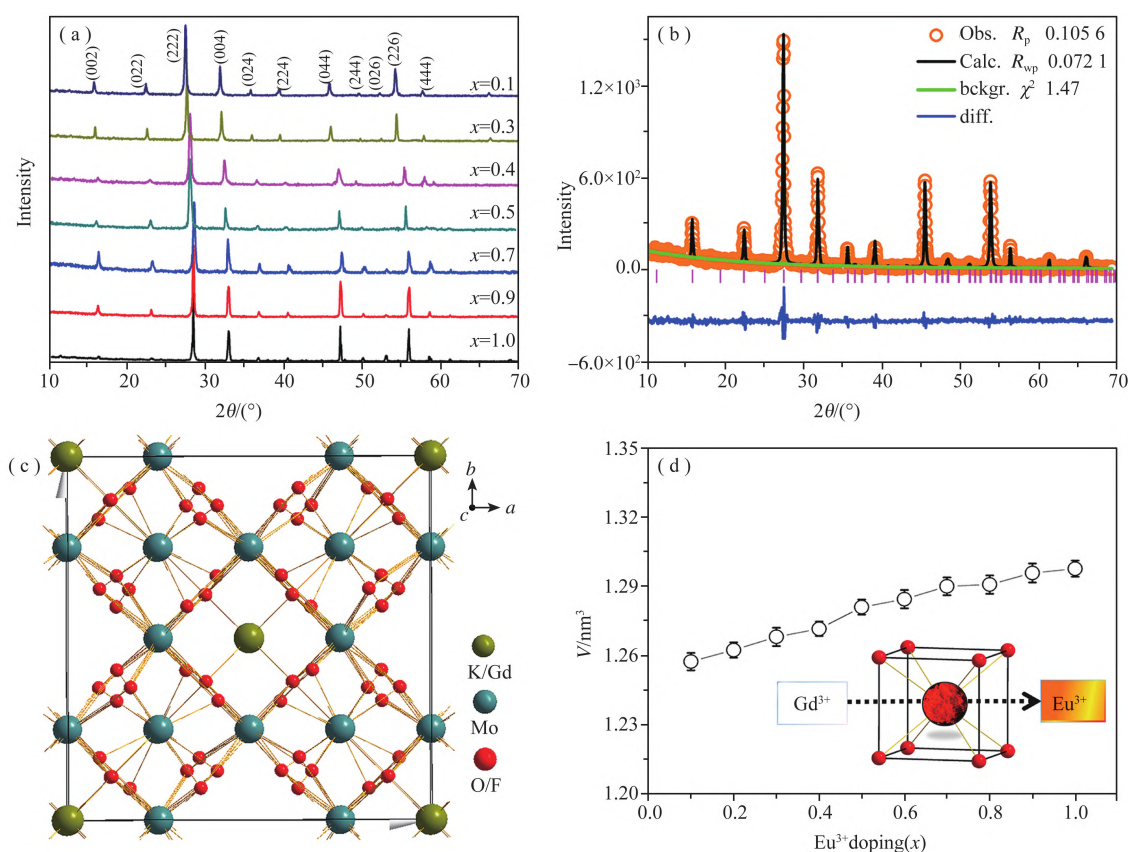


图 1 (a)样品的 XRD 图谱;(b)K $\text{Gd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$)的结构精修;

(c)晶体结构图;(d)样品的单晶体积和掺杂浓度的关系

图 2(a~c)是代表性样品 K $\text{Gd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$)不同放大倍数的 SEM 图。该荧光粉是由结晶良好的球形颗粒组成,颗粒表面光滑,颗粒细小($1\sim 2\ \mu\text{m}$)且大小均匀。颗粒有轻微聚集,在玛瑙研钵之中轻轻研磨可以使之充分分散,适用于固体照明设备。图 2(d)是代表性样品的能谱分析(EDS)测试,证

实的样品的组成元素是 K、Gd、Eu、Mo、O 和 F, 和分子式完全一致。

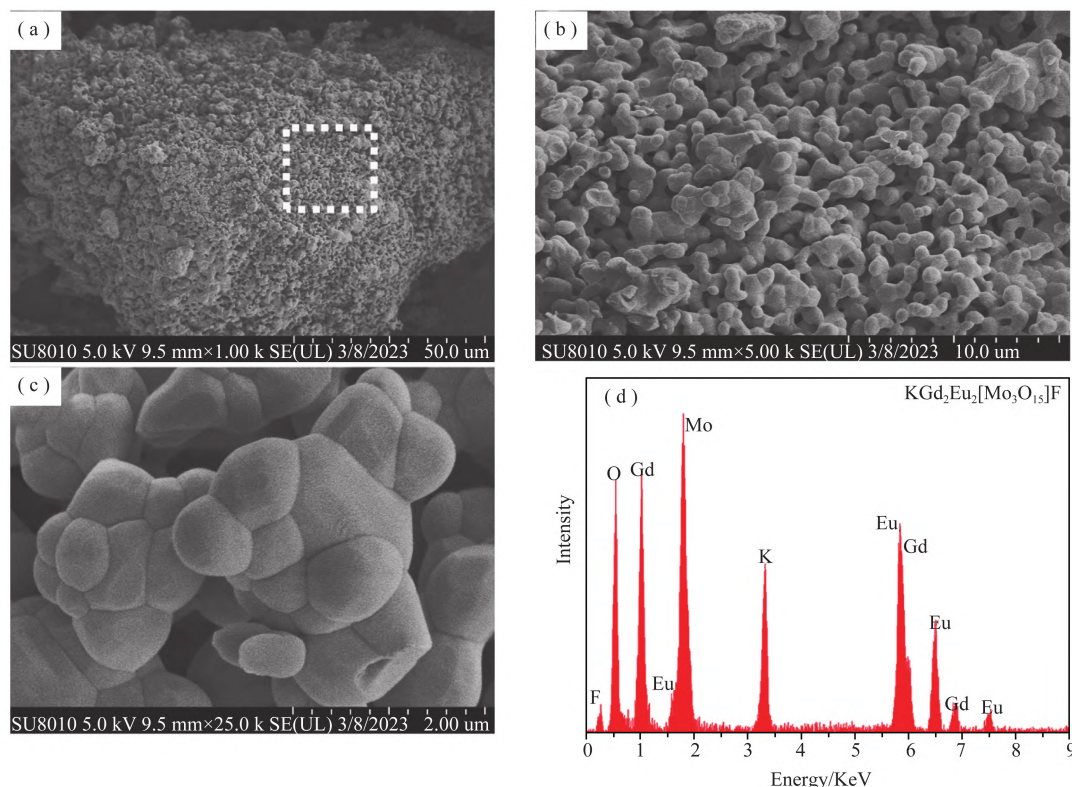


图1 (a~c) $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$) 的 SEM 图和(d)EDS 测试结果

3.2 激发光谱

荧光粉 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) 的激发光谱如图 3(a) 所示。该激发光谱可分为两个明显的部分: 一部分是位于紫外和近紫外区的宽带谱, 来自于电荷转移(CTB)波段; 另一部分是尖锐的特征跃迁线, 属于 Eu^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁。可以看出, $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ 在近紫外和蓝色区域具有非常有效的激发。和本样品相比, 商用荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的激发主要是来自于 $\text{Eu}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 的电荷转移跃迁, 在近紫外和蓝光区间的激发效率非常低。实验结果表明 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ 与商用近紫外或蓝色 LED 芯片的波长能完美匹配。

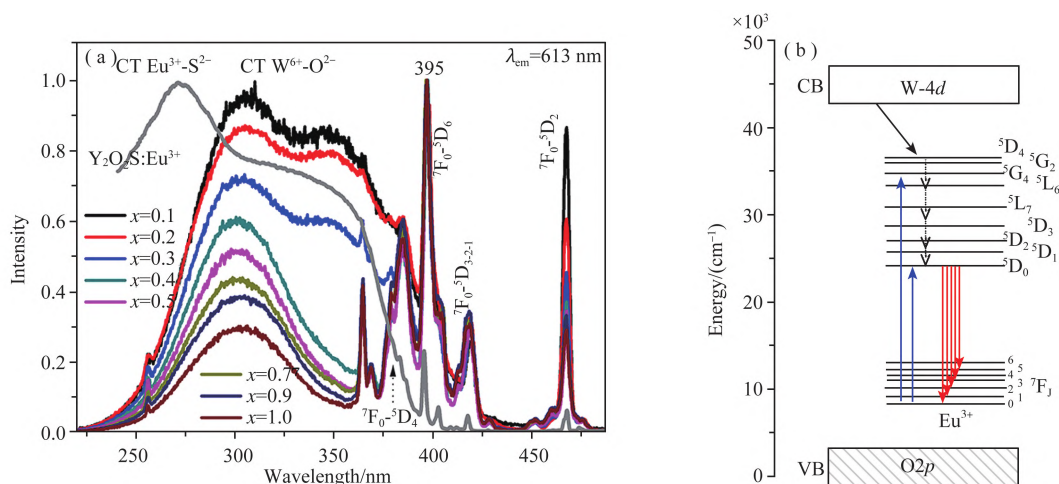


图3 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) 的(a)激发光谱、发光和(b)发射机制示意图。图(a)中还给出了商用荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}}=627\text{ nm}$) 的激发光谱

Eu^{3+} 掺杂钼酸盐中的 CTB 可以通过三种主要机制产生^[8]。第一个最主要贡献是从 O^{2-} 到 Mo^{6+} 离子的电荷转移跃迁, 即由 Mo^{6+} 的 4d 轨道(导带底部)到 O^{2-} 的 2p 轨道(价带顶部)形成的带间能量[图 3

(b)^[12]。第二个机制是价间电荷转移(IVCT)态,即从Eu³⁺的基态4f到Mo⁶⁺的电子跃迁^[13]。第三个是从O²⁻离子到Eu³⁺的电子转移^[14]。不同的电荷转移带常是位置重叠在一起较难分辨。通常来说,在Eu³⁺激活的钼酸盐荧光粉中,CTB大多来自于O²⁻→Mo⁶⁺跃迁^[14]。

3.3 发光光谱特征

图4(a)是KGd_{4-4x}Eu_{4x}[Mo₃O₁₅]F($x=0.1\sim1.0$)在395 nm激发下的发光光谱比较。发光光谱具有一致的光谱形状,来自Eu³⁺离子的⁵D₀→⁷F_J($J=0\sim4$)特征跃迁。发光的唯一最强峰是613 nm的⁵D₀→⁷F₂电偶极跃迁。在Eu³⁺激活的荧光粉中,实现从基质MoO₆²⁻到激活剂Eu³⁺之间的能量传递有交换和超交换两种机制,且其能量传递效率依赖于Mo-O-Eu键角度大小。M-O-Eu键角为180°使波函数重叠最大,可提高能量传递效率^[15]。在KGd_{4-4x}Eu_{4x}[Mo₃O₁₅]F中,Mo-O-Eu键角为180°的键角满足了MoO₆→Eu³⁺的最大化能量传递效率。图4(b)是发光光谱的积分强度和Eu³⁺掺杂浓度的依赖关系。可以看出发光强度起初随着掺杂浓度的增加而增强,当掺杂浓度为 $x=0.5$ 时发光强度达到最大值。随后表现出典型的浓度猝灭现象,即发光强度随着掺杂浓度的增大而降低。

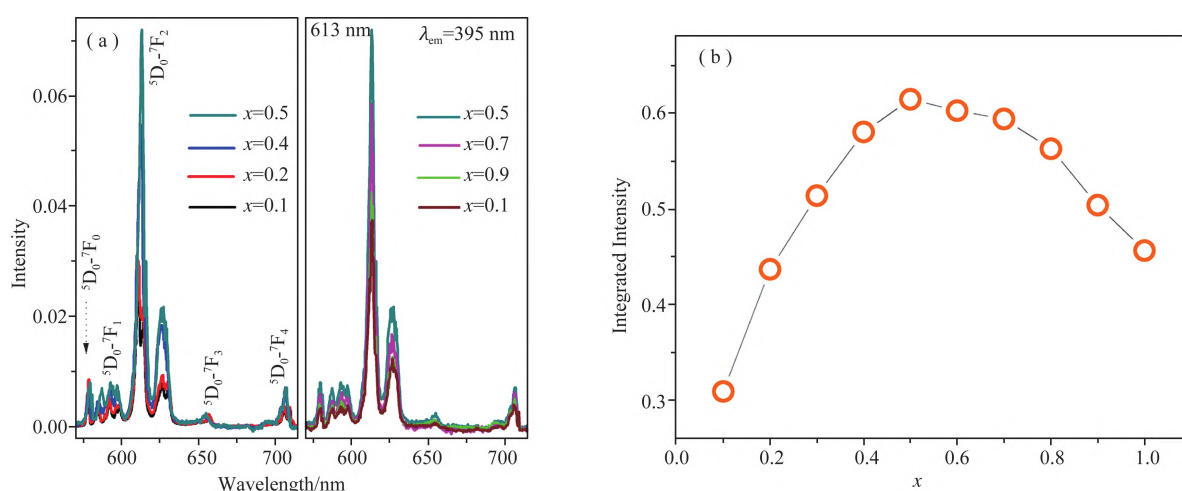


图4 KGd_{4-4x}Eu_{4x}[Mo₃O₁₅]F($x=0.1\sim1.0$)的(a)发光光谱及其(b)发光强度和掺杂浓度的依赖关系

图5(a)是在266 nm激发下,613 nm发射光的衰减曲线图。可以看出,所有的曲线都呈现出单指数衰减的特征。衰减曲线可以完好地使用单指数函数进行拟合,如

$$I(t) = A \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

式中 t 为时间, τ 为衰减寿命, A 为常数。KGd_{4-4x}Eu_{4x}[Mo₃O₁₅]F($x=0.1\sim1.0$)其发光的寿命见图5(b)。在掺杂浓度 $x<0.4$ 时,Eu³⁺发光的寿命 $\tau=0.68$ ms。随后,随着Eu³⁺掺杂浓度的增大,发光寿命急剧下降。这是由于掺杂浓度的增大势必造成激活离子Eu³⁺之间距离减小,不可避免造成能量的损耗。发光衰减表明,本荧光粉的红发色光寿命较短,不至于造成余辉效应,而适合照明器件的要求。

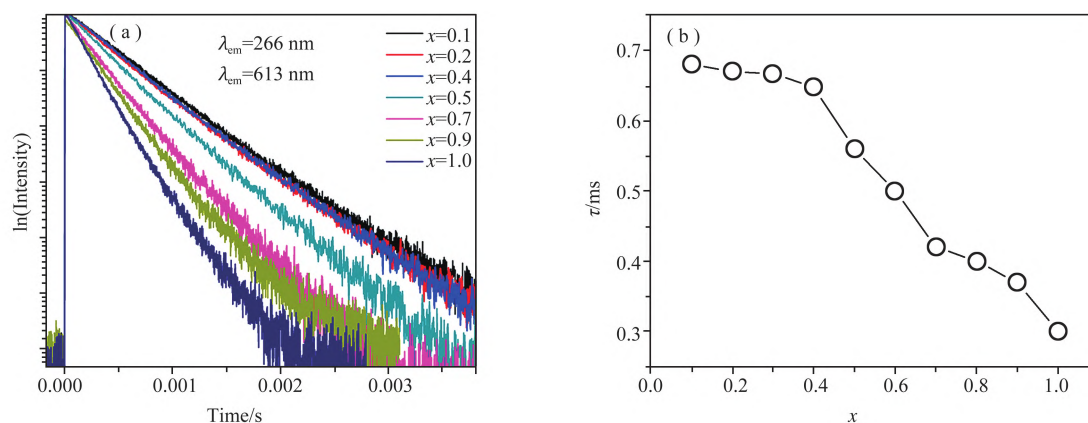


图5 KGd_{4-4x}Eu_{4x}[Mo₃O₁₅]F($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$)的(a)发光衰减曲线($\lambda_{ex}=266$ nm, $\lambda_{em}=613$ nm)和(b)发光寿命与掺杂浓度的关系

3.4 应用性能

根据发光光谱可得到 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ 的 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage)色度坐标,见表 1,代表性样品 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$) 的色度坐标展示于图 6(a)。所有发光都呈现出明亮的红色度,且其 CIE 色度值非常接近于国际 NTSC (National Television System Committee) 红光标准色度($x=0.67, y=0.33$)。为了更好地表达该样品的发光性能,测试了其发光的量子效率(QE)。图 6(b)展示了代表性样品 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$) ($\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$) 的发光量子效率测试结果。发光效率值是使用积分球法,按照(2)方程计算^[16]

$$\eta_{\text{QE}} = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_S}, \quad (2)$$

式中 L_s 是样品发光光谱的积分强度, E_S 和 E_R 分别是有样品和没有样品时的激发光谱的积分强度。得到的系列样品的发光 QE 值列于表 1。可以看到,其发光效率最大(67.3%)样品是 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$)。该实验和图 4(b)得到的结果一致。和文献报道的一些 Eu^{3+} 掺杂的钼酸盐氧化物红发光粉相比,该氟钼酸盐具有优越的发光效率,例如 $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}:0.25\text{Eu}^{3+}$ (62%, $\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$)^[17], $\text{SrY}_{0.7}\text{Eu}_{1.4}(\text{MoO}_4)_4$ (48%, $\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$)^[18]。该样品的发光量子效率也大于商用 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的效率(35%, $\lambda_{\text{ex}}=317\text{ nm}$)^[19]。

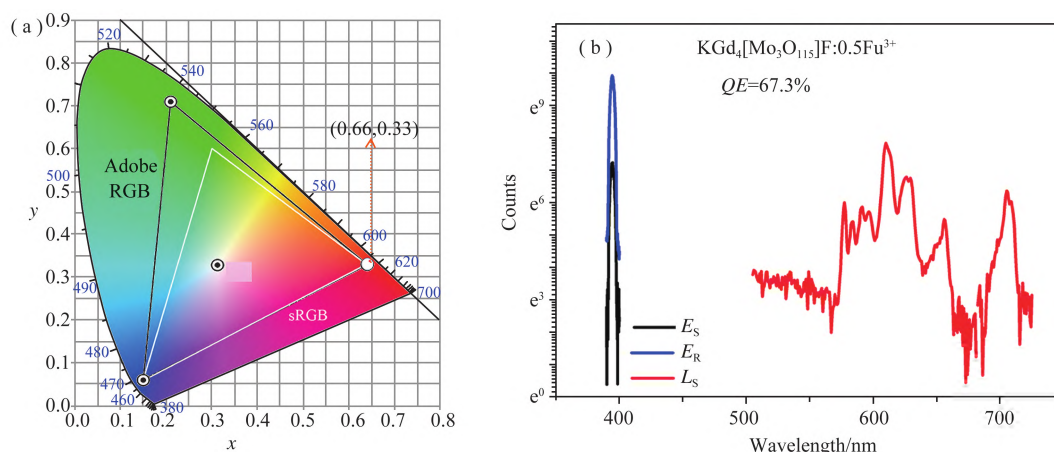


图 6 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$) ($\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$) 的(a)CIE 色度图和(b)发光量子效率测试

表 1 荧光粉样品的 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.1\sim 1.0$) 发光波长、量子效率和 CIE 色度坐标

x	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	QE (%)	CIE
0.1	395	500~720	33.8	(0.66, 0.33)
0.2	395	500~720	47.2	(0.65, 0.34)
0.3	395	500~720	56.9	(0.67, 0.33)
0.4	395	500~720	63.5	(0.66, 0.34)
0.5	395	500~720	67.3	(0.67, 0.33)
0.6	395	500~720	65.2	(0.68, 0.33)
0.7	395	500~720	65.4	(0.66, 0.33)
0.8	395	500~720	61.6	(0.68, 0.32)
0.9	395	500~720	55.1	(0.66, 0.33)
1.0	395	500~720	49.4	(0.67, 0.34)

荧光粉发光的热稳定性能对其应用非常重要,因为白光 LED 照明器件在工作中芯片会产生一定的热量。如果荧光粉的发光热猝灭温度过低,会严重影响发光效率。通过测试不同温度下发光的衰减寿命来确定其温度特性。图 7(a)是在室温到 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 中具有代表性的几个温度下测试的发光衰减。在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下发光衰减和寿命保持恒定[图 7(a)插图],且呈现出单指数衰减,其发光寿命可以使用公式(1)拟合得到。可以看出,在温度大于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,衰减曲线出现的非单指数衰减特征,说明开始发生发光猝灭,且随着温度的升高衰

减偏离单指数特征,可以使用下面的双指数函数拟合

$$I = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (3)$$

式中 τ_1 和 τ_2 分别是衰减的慢分量和快分量。通常发光寿命可以使用其平均寿命(τ_{ave})表示

$$\tau_{ave} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (4)$$

根据公式(3)和(4)得到 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.1\sim 1.0$)的发光寿命列于图 7(b)。可以看出,发光寿命随着温度的升高逐渐减小。其发光的热稳定性可以使用热激活能(ΔE)表示

$$\tau(T) = \frac{\tau_r}{1 + [\tau_r/\tau_{nr}] \exp(-\Delta E/kT)}, \quad (5)$$

式中 τ_r 和 τ_{nr} 分别是辐射跃迁和非辐射跃迁衰减, k 是波尔兹曼常数。图 7(b)是根据公式(5)对发光寿命进行拟合,结果显示其热激活能 $\Delta E = 0.43$ eV。这个数值远远高于文献中报道的 Eu^{3+} 激活的钼酸盐氧化物的发光热激活能,例如 $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ (0.13 eV)^[20], $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{3-x}(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ (0.283 eV)^[21], $\text{Ca}_9\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{24}$ (0.3 eV)^[22], $\text{Ca}_2\text{GdF}_4\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.375 eV)^[19]。和钼酸盐氧化物相比,氟钼酸盐 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ 晶格中 F^- 离子具有最大的电负性,表现出最强的吸引电子的能力。 F^- 离子在基质晶格的存在将使电子云更加密集,并与 O^{2-} 离子竞争,导致 Mo-O 键的弱电离性和 Mo-O 的强共价性。因此,氟钼酸盐中 F^- 的引入大大增强了晶格的刚性,也是其具有较高的热稳定性的主要结构原因。

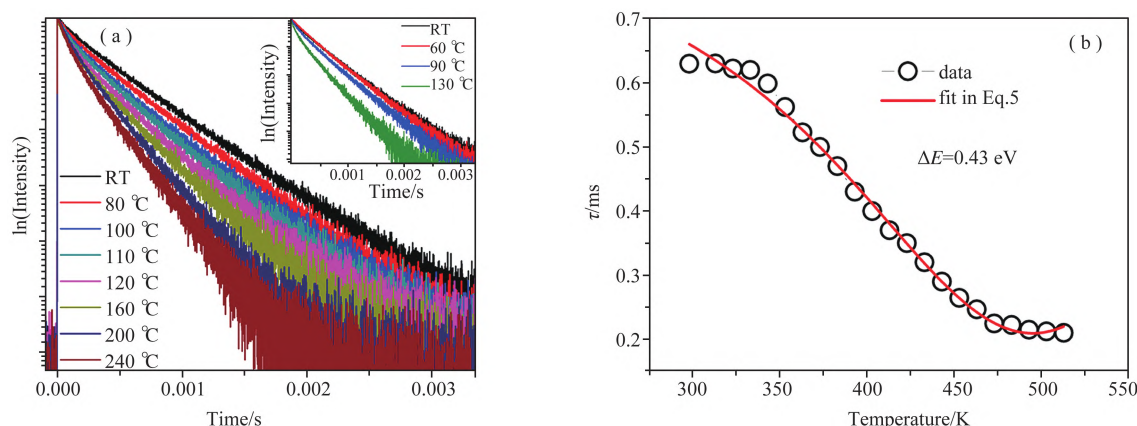


图 7 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$) 荧光粉在不同温度下的 (a) 衰减曲线和 (b) 发光寿命, (b) 中的实线是根据公式(5)得到的拟合曲线

图 8 由 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$) 和 395 nm 芯片封装得到的 LED 的发光光谱。位于 395 nm 处的发射峰是由芯片产生的,位于 570 ~ 720 nm 的发射光谱属于荧光粉 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$) 的发射峰。该 LED 灯珠在 20 mA 直流电驱动下发出明亮的红光,如图 8 插图所示,样品的色度始终是纯的红色,且发光稳定。实验说明了 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$) 具有发光照明的应用性能。

4 结论

采用高温固相法合成了一系列不同浓度 Eu^{3+} 激活的红外发光荧光粉 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.1\sim 1.0$), 对其物相组成、光致发光光谱、发光衰减、及其应用性能进行了分析。该荧光粉为单一立方物相组成,空间群为 $Pn\bar{3}n$ (222)。光谱分析表明,该荧光粉在近紫外(394 nm)和蓝光(465 nm)波长区间具有有效的激发效率,适

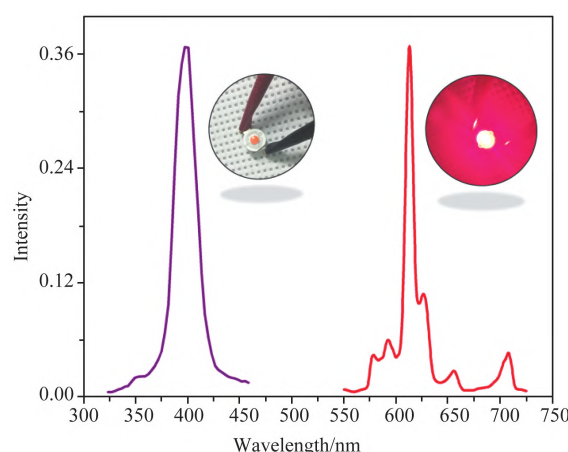


图 8 由 $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.5$) 和 395 nm 芯片封装 LED 的发光光谱,插图是封装的 LED 器件在不工作和工作状态下的实物照片

用于基于近紫外与蓝光芯片的 LED 器件。样品呈现出在 613 nm 处很强的红光发射,其发光的最大量子效率为 67.3%($x=0.5$),其热激活能为 $\Delta E=0.43$ eV。实验结果表明, $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ ($x=0.1\sim 1.0$) 荧光粉的发光性能和热稳定性都优越于 Eu^{3+} 激活的钼酸盐氧化物和商用荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 。分析表明, $\text{KGd}_{4-4x}\text{Eu}_{4x}[\text{Mo}_3\text{O}_{15}]\text{F}$ 优秀发光性能得益于其立方结构和晶格 $\text{Mo}(\text{O}/\text{F})_6$ 多面体中 F^- 离子的存在。

参 考 文 献

- [1] XIA Z, LIU Q. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs[J]. Progress in Materials Science, 2016, 84: 59-117.
- [2] CRAWFORD M H. LEDs for solid-state lighting: performance challenges and recent advances[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2009, 15(4): 1028-1040.
- [3] TANSU N, ZHAO H, LIU G, et al. III-nitride photonics[J]. IEEE Photonics Journal, 2010, 2(2): 241-248.
- [4] FEEZELL D F, SPECK J S, DENBAARS S P, et al. Semipolar ($20^\circ-2^\circ$) InGaN/GaN light-emitting diodes for high-efficiency solid-state lighting[J]. Journal of Display Technology, 2013, 9(4): 190-198.
- [5] WEI D, SEO H J, LIU Y, et al. Reveal luminescence differences via comparative studies of dynamic spectra in Eu^{3+} -activated $\text{Ba-La}_2\text{WO}_7$ and SrLa_2WO_7 phosphors[J]. Ceramic International, 2023, 49(5): 7534-7545.
- [6] GUPTA I, SINGH S, BHAGWAN S, et al. Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review[J]. Ceramic International, 2021, 47(14): 19282-19303.
- [7] KAPLYANSKII A A, MACFARLANE R M. Modern problems in condensed matter sciences[M]. Netherlands: Elsevier, 1987.
- [8] DUTTA P S, KHANNA A. Eu^{3+} activated molybdate and tungstate based red phosphors with charge transfer band in blue region[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2013, 2(2): R3153.
- [9] FAURIE J P. Preparation of new phases $\text{MLN}_4\text{MO}_3\text{O}_{16}$, $\text{MLN}_6\text{MO}_4\text{O}_{22}$ with structure derived from fluorine type[J]. Bulletin De La Societe Chimique De France, 1971, 11: 3865.
- [10] LI H, YANG H K, MOON B K, et al. Crystal Structure, electronic structure, and optical and photoluminescence properties of $\text{Eu}(\text{III})$ ion-doped $\text{Lu}_6\text{Mo}(\text{W})\text{O}_{12}$ [J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50(24): 12522-12530.
- [11] DENTON A R, ASHCROFT N W. Vegard's law[J]. Physical Review A, 1991, 43(6): 3161-3164.
- [12] DORENBOS P, KRUMPEL A H, VAN DER KOLK E, et al. Lanthanide level location in transition metal complex compounds[J]. Optical Materials, 2010, 32(12): 1681-1685.
- [13] CAVALLI E, BOUTINAUD P, MAHIOU R, et al. Luminescence dynamics in Tb^{3+} -doped CaWO_4 and CaMoO_4 crystals[J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(11): 4916-4921.
- [14] YANG Y, LI X, FENG W, et al. Effect of surfactants on morphology and luminescent properties of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(3): 845-848.
- [15] SETLUR A A, COMANZO H A, SRIVASTAVA A M, et al. Spectroscopic evaluation of a white light phosphor for UV-LEDs- $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ [J]. Journal of Electrochemical Society, 2005, 152(12): H205.
- [16] XIA Z, MIAO S, CHEN M, et al. Structure, crystallographic sites, and tunable luminescence properties of Eu^{2+} and $\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ -activated $\text{Ca}_{1.65}\text{Sr}_{0.35}\text{SiO}_4$ phosphors[J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(16): 7684-7691.
- [17] QIN L, WEI D, HUANG Y, et al. Efficient and thermally stable red luminescence from nano-sized phosphor of $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15: 1940.
- [18] QIN L, HUANG Y, TSUBOI T, et al. The red-emitting phosphors of Eu^{3+} -activated $\text{MR}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{R}=\text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) for light emitting diodes[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(12): 4498-4502.
- [19] HUANG Y, NAKAI Y, TSUBOI T, et al. The new red-emitting phosphor of oxyfluoride $\text{Ca}_2\text{RF}_4\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Y}$) for solid state lighting applications[J]. Optical Express, 2011, 19(7): 6303-6311.
- [20] FANG Y C, CHU S Y, KAO P C, et al. Energy transfer and thermal quenching behaviors of $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ red phosphors[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(2): J1.
- [21] CHANG Y C, LIANG C H, YAN S A, et al. Synthesis and photoluminescence characteristics of high color purity and brightness $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(8): 3645-3652.
- [22] QIN C, HUANG Y, SEO H J. The thermal stability and structural site-distribution of Eu^{3+} ions in the red-emitting phosphors $\text{Ca}_9\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{24}$ and $\text{Sr}_9\text{Eu}_2\text{W}_4\text{O}_{24}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 534: 86-92.

(责任编辑:蒲锡鹏)