

文章编号:1004-4213(2011)05-0658-5

LED 用 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉合成及光谱性能

廖金生¹, 游航英^{1,2}, 温和瑞¹, 陈景林¹, 游维雄¹, 魏银伟¹

(1 江西理工大学 材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

(2 赣南师范学院 化学与生命科学学院, 江西 赣州 341000)

摘要:采用水热法并进行热处理成功合成了 Eu^{3+} 掺杂 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 红色荧光粉. 通过粉末 X 射线衍射、扫描电子显微镜, 以及能谱来表征荧光粉的晶体结构、颗粒大小、形貌及成分; 用激发光谱和发射光谱以及荧光衰减曲线来表征荧光粉的荧光性能. X 射线衍射分析确认了水热的前驱体和后期热处理的样品主要相分别为三斜晶系的 $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和单斜晶系的 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. 激发光谱表明 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品在 395 nm 处有一个最强的吸收峰, 与紫外 InGaN LED 芯片发射波长相匹配; 而且 $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉在 395 nm 激发下有强红光发射. 因此, $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉有望成为新一代白光 LED 用的红色荧光粉.

关键词:发光二极管; 水热合成; 红色荧光粉; 光谱分析

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114005.0658

0 引言

与传统照明光源相比, 白光发光二极管 (Light Emitting Diode: LED) 具有高效、节能、环保、长寿命、易维护等显著特点^[1-2], 是近年来异军突起的高技术领域之一, 被誉为继白炽灯、荧光灯、节能灯之后的第四代照明光源. 目前, 白光利用蓝光 LED 与荧光粉 ($\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$) 的黄色荧光混合而成^[3], 器件的发光颜色随驱动电压和荧光粉涂层厚度的变化而变化, 色彩还原性差, 显色指数低 (这主要是由于白光中缺少红色荧光所致). 为了提高显色指数关键的是要增加白光 LED 中红色荧光的发射. 因此, 开发新的发红光的荧光粉势在必行.

由于适合蓝光 LED 激发红色荧光粉相对较少, 因此探索一种应用在近紫外发光二极管中新的红色荧光粉是富有挑战性的研究课题. 稀土钨 (钨) 酸盐 $\text{R}_2(\text{MO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) 作为稀土的高效发光基质材料^[4-11]. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 是稀土钨酸盐体系中非常重要成员之一. Pechini 法^[4]、熔盐法^[6]、溶胶-凝胶法^[8]、传统的固相反应法^[9-12] 已被广泛用于制备 $\text{R}_2(\text{MO}_4)_3$. 但这些材料大都是采用传统的固相反应制备, 一般要求较高的反应温度, 长的反应时间, 需要研磨, 研磨过程损害荧

光粉的表面, 导致发光强度下降. 而采用水热法合成作为潜在白光 LED 中用 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 红色荧光粉还未见报导. 与传统固相法相比, 水热法的优点为: 化学计量比可以灵活控制, 均匀性好, 低灼烧温度, 短灼烧时间. 其制备的样品尺寸小和窄的粒径分布使其具有良好的发光特性^[13]. 此外, Eu^{3+} 离子被广泛作为红色荧光粉的发光中心^[14-15]. 本文采用水热法的前驱体和水热后热处理 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 荧光粉进行对比分析. 发现水热后热处理得到的 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 荧光粉具有优异发光性能.

1 实验

1.1 试剂

主要的化学试剂有 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), $\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ ($10\text{H}_2\text{O}$ (AR), HNO_3 (AR)).

1.2 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 红色荧光粉的制备

首先将 0.950 mmol 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) 和 0.05 mmol 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) 在磁力搅拌器的不断搅拌下加热溶解在蒸馏水中. 然后, 将 0.125 mmol 钨酸铵 ($\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 在磁力搅拌器的不断搅拌下加热完全溶解在蒸馏水中, 得到的溶液缓慢加入到上述的溶液中,

基金项目: 江西省自然科学基金 (No. 2010GZW0022) 和江西省教育厅项目 (No. GJJ10472) 资助

第一作者: 廖金生 (1973-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为稀土发光材料. Email: jsliao1209@126.com

收稿日期: 2010-08-10; 修回日期: 2011-03-02

直到形成白色沉淀. 在不断搅拌下滴加适当浓度的硝酸溶液调节 pH 值为 6. 将含沉淀物的溶液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中, 反应釜置于烘箱中加热 240°C 并恒温 24 h. 然后, 高压反应釜自然冷却至室温. 用离心分离法收集的沉淀, 并用 1:1 的蒸馏水和乙醇溶液洗涤 3 次. 在 80°C 干燥 4 h 得到了白色粉末样品(前躯体). 最后, 白色粉末在 900°C 下灼烧 2 h 得到目标产物.

1.3 仪器与测试条件

采用荷兰帕纳科公司 X(Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪测定样品的晶体结构. 样品的形貌和颗粒大小使用 JSM6700F 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)来观察; 用电子探针显微分析仪结合能谱来检测 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 的成分; 用 Edinburgh FLS920 荧光光谱仪对样品的激发和发射光谱以及荧光寿命进行测试. 所有光谱的谱线强度和位置都已校正. 所有测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

前躯体和 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 样品的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图谱分别如图 1. 从图 1 可以看出前躯体主要的衍射峰与三斜晶系 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (JCPDS No. 34-0704)相匹配^[16], 并含有少量 $\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰. 结果表明, 前躯体主要为三斜晶系结构的 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 荧光粉(900°C 灼烧 2 h)的 X 射线粉末衍射峰与单斜晶系 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (JCPDS No. 82-2068)相一致^[17], 还含极其少量的 La_2O_3 相. 可以看出, $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 样品的衍射峰与 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$

标准 XRD 谱的相比, 衍射角向高角度偏移. 这是可能因为在 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 中 Eu^{3+} 离子半径(0.095 nm)的比 La^{3+} 离子半径(0.106 nm)小和 La_2O_3 杂相共同作用的结果.

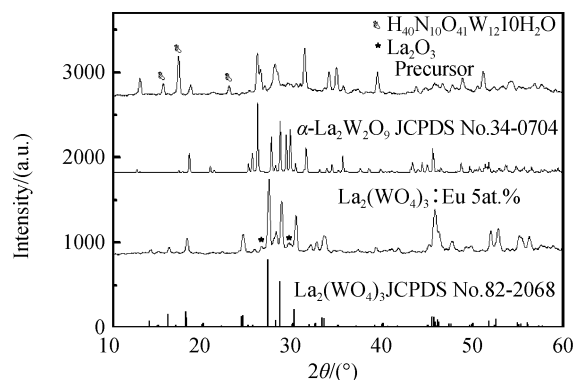


图 1 前躯体、 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 样品(900°C , 2h)的 XRD 图与 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (JCPDS No. 82-2068)和 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (JCPDS No. 34-0704)的标准图

Fig. 1 The XRD patterns of the precursor and $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ samples (heat treatment 900°C for 2h) at room temperature. The standard data for $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (JCPDS No. 82-2068) and $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (JCPDS No. 34-0704)

从前躯体的扫描电镜图(图 2(a))可以看到颗粒是海绵状的颗粒, 经过 900°C 2 h 热处理后 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 粉末颗粒(图 2(b))是高度结晶并有聚集. 其平均粒径约为 $1\ \mu\text{m}$, 其颗粒大小适用于固态照明装置. 图 2 电子能谱图(EDS)揭示了该样品的化学成分中含 La、Eu、W 和 O 元素. 分析表明: Eu : La : W 的原子比为 0.1 : 1.95 : 3; La 含量高于理论的 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 5at. % 含量, 这主要由于含有 La_2O_3 的杂相导致其 La 含量偏高.

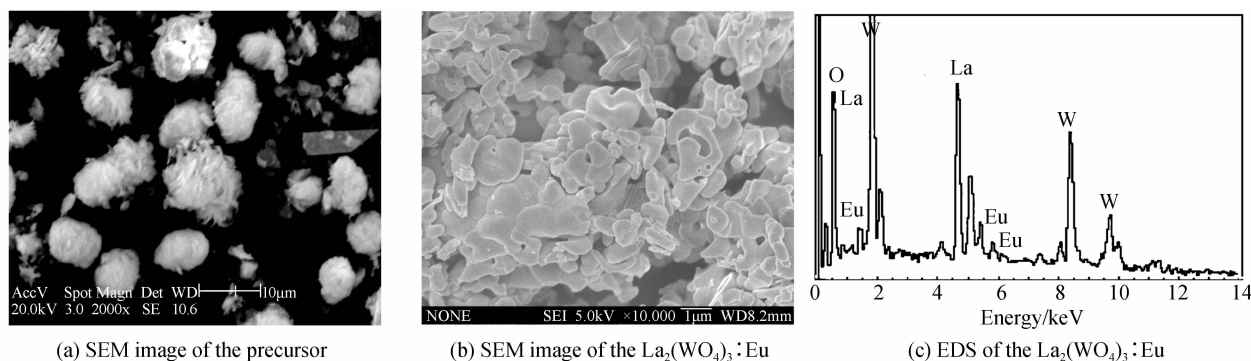


图 2 前躯体、 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 样品的扫描电镜图像和能谱

Fig. 2 SEM image of the precursor and $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ samples and EDS of the $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ sample

图 3 显示水热法前躯体 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9 : \text{Eu}$ 和水热后热处理(900°C , 2 h) $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 的激发光谱. 从图 3 可以看出, 水热法前躯体 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9 : \text{Eu}$ 激发峰的强度比水热后热处理(900°C , 2 h) $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 激发峰的强度弱, 这可能由于水热的前躯体的表面吸附 $\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 杂相中

具有高声子能量 OH 形成淬灭中心所致. 并且前躯体激发峰比比水热后热处理(900°C , 2 h) $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ (45at%) 的激发峰更多, 这主要是由于 Eu^{3+} 离子掺杂到不同晶格环境中所致. 宽带峰的中心波长在 270 nm(图 3)这是由于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 和 WO_4^{2-} 的电荷转移跃迁所引起的^[18]. 在激发峰

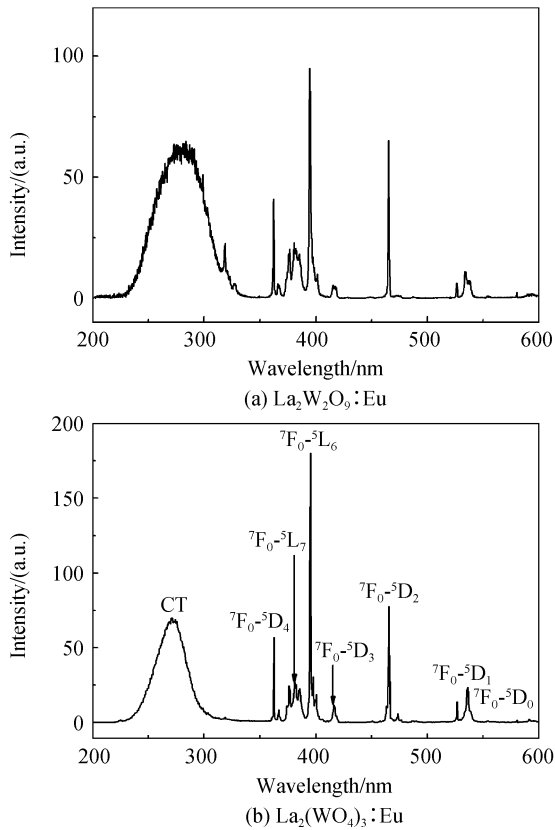


图3 水热法前驱体 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 和水热后 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h 热处理 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 的激发光谱 (Eu^{3+} 发射 616 nm 处监测)

Fig. 3 Excitation spectra of the precursor and $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ samples synthesized by hydrothermal method and heat-treatment $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h (monitoring the Eu^{3+} emission at 616 nm)

中, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (395 nm) 是最强激发峰, 正好落在近紫外 LEDs 发射波长 ($380\sim 410\text{ nm}$) 范围内. 因此, $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 荧光粉可有效地被近紫外光激发, 然后发出明亮的红光.

水热法前驱体 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 和水热后 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h 热处理 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 的发射光谱如图 4. 从图中可以看出, 水热后 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h 热处理 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 荧光粉的发光强度比前驱体发光强度明显增强. 这可能是由于水热后热处理使荧光粉具有好晶化效果有关. 与水热法前驱体 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 相比, 水热后 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2h 热处理 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 的发射峰强度明显增强. 水热后 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h 热处理 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 的发射峰 $613, 616, 617\text{ nm}$ 的红光来自于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁. 最强发射峰 616 nm 的半峰宽小于 2 nm , 这表明热处理后获得的荧光粉颗粒具有良好的结晶度和缺陷较少. 观察到的 591 nm 发射对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁. Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁对发光中心周围的化学环境及其对称性非常敏感, 而 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁不敏感. 例如, 当 Eu^{3+} 离子在晶体中所处的格

位不具有反演对称性, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁最强; 当 Eu^{3+} 离子在晶体中所处的格位具有反演对称性, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁占主要. 因此, 可以通过 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 的发射强度比来了解 Eu^{3+} 在晶体中所处格位的对称性. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁产生的红光 (R) 发射强度比 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁产生的橙光 (O) 的发射强度高, 并且通过计算 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 荧光粉的 R/O 值为 9.3 , 说明掺杂的 Eu^{3+} 离子主要处于非反演对称中心格位 La^{3+} (C_1 点群) 位置上.

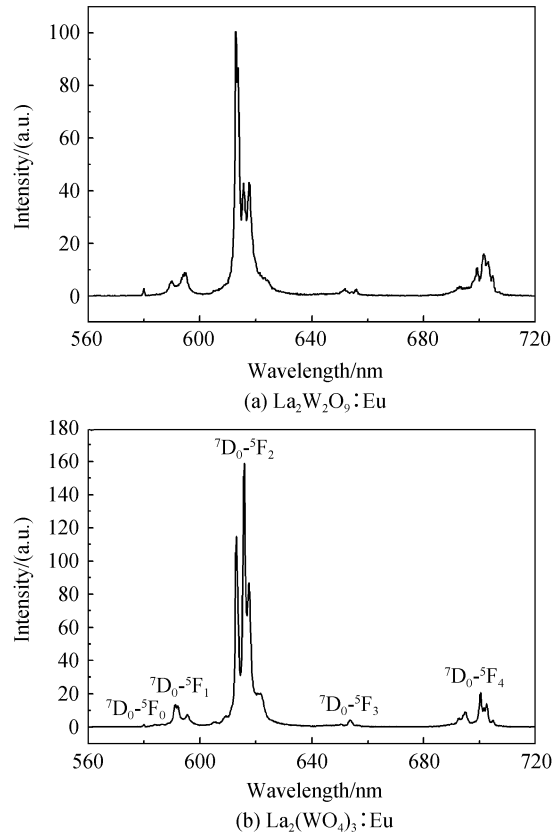


图4 水热法前驱体 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 和水热后 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h 热处理 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 的发射光谱 (激发波长 395 nm)

Fig. 4 Emission spectra of the precursor and $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ samples prepared by hydrothermal method and heat-treatment $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h (excitation wavelength 395 nm)

水热法前驱体 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 和水热后 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 的荧光衰减曲线如图 5. Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (616 nm) 衰减曲线采用单指数函数 $I = A \exp(-t/\tau)$ 拟合 (τ 和 A 分别是发光寿命和拟合参量), 拟合结果如图 5. 水热后 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 荧光粉中的 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0$ 能级的寿命 (0.707 ms) 明显高于前驱体的 (0.376 ms), 并且比以前报导用 Pechini 法获得 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 样品的寿命 (0.66 ms) 稍长, 而样品量子效率为 68% [6]. 发光寿命长, 意味着无辐射跃迁几率相对较小, 量子效率更高. 因此, 用水热后

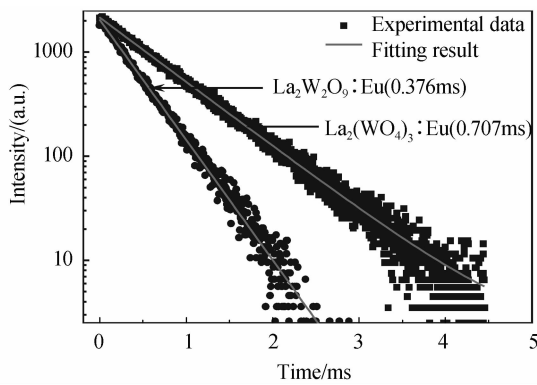


图 5 水热法前驱体 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9 : \text{Eu}$ 和水热后 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 的荧光衰减曲线(激发波长 395 nm, 监测发射波长 616 nm)

Fig. 5 Luminescence decay curves of the precursor $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9 : \text{Eu}$ and $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ samples prepared by hydrothermal method and heat-treatment $900\text{ }^\circ\text{C}$ 2h (excitation wavelength 395 nm, monitoring the Eu^{3+} emission at 616 nm)

$900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 的 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 荧光粉是一种非常有前景可在 LEDs 上应用的红色荧光粉。

3 结论

$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 荧光粉采用水热法 ($240\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 24 h) 进一步热处理 ($900\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 2 h) 制得。通过 X 射线粉末衍射分析前驱体和目标产物, 结果表明主相分别为 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9 : \text{Eu}$ 和 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 。在激发谱中, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (395 nm) 是最强激发峰, 正好与近紫外 LEDs 发射波长相匹配。目标产物 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 并与前驱体 $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9 : \text{Eu}$ 进行比较, 结果表明在近紫外光 (395nm) 激发下, $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ 荧光粉在 616 nm 处有强烈的红光发射。因此, 该方法容易制备和产品发光强度高, 使其成为在紫外 LEDs 中应用潜在的红色荧光粉。

参考文献

- [1] YI Ling-hong, ZHOU Li-ya, WANG Zheng-liang, *et al.* $\text{KGD}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ as a promising red phosphor for light-emitting diode application [J]. *Current Applied Physics*, 2010, **10**(1): 208-213.
- [2] SHEN Mo, LI Hai-feng, LU Wei, *et al.* The method of reflective fly eye lens design for LED illuminating projection system[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(1): 93-95.
沈默, 李海峰, 陆巍, 等. 用于 LED 照明的反射型复眼设计方法[J]. *光子学报*, 2006, **35**(1): 93-95.
- [3] LI Pan-lai, YANG Zhi-ping, WANG Zhi-jun, *et al.* Spectrum characteristics of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(10): 2001-2004.
李盼来, 杨志平, 王志军, 等. $\text{Sr}_3\text{SiO}_5 : \text{Eu}^{3+}$ 材料光谱特性研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(10): 2001-2004.
- [4] KODAIRA C A, BRITO H F, MALTAB O L, *et al.* Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method [J]. *Journal of Luminescence*, 2003, **101**(1-2): 11-21.

- [5] KODAIRA C A, BRITO H F, FELINTO M C F C. Luminescence investigation of Eu^{3+} ion in the $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix (RE=La and Gd) produced using the Pechini method [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, **171**(1-2): 401-407.
- [6] CHEN Yu-jin, LIN Xiu-qin, LUO Zhun-du, *et al.* Spectroscopic properties of Er^{3+} ions in $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ crystal [J]. *Optical Materials*, 2004, **27**(3): 625-633.
- [7] QI Xiao-ding, LUO Zhun-du, LIANG Jing-kui. Crystal growth of $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **216**(1-4): 363-366.
- [8] PAN Y X, ZHANG Q Y. White upconverted luminescence of rare earth ions codoped $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ nanocrystals [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, **138**(1): 90-94.
- [9] GUO Chong-feng, CHEN Tao, LUAN Lin, *et al.* Luminescent properties of $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$ (R=La, Y, Gd) phosphors prepared by sol-gel process [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, **69**(8): 1905-1911.
- [10] ZHAO Xiao-xia, WANG Xiao-jun, CHEN Bao-jiu, *et al.* Luminescent properties of Eu^{3+} doped $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ phosphor for white light emitting diodes [J]. *Optical Materials*, 2007, **29**(12): 1680-1684.
- [11] WEI Qiong, CHEN Dong-hua. Luminescence properties of Eu^{3+} and Sm^{3+} coactivated $\text{Gd}(\text{III})$ tungstate phosphor for light-emitting diodes [J]. *Optics & Laser Technology*, 2009, **41**(6): 783-787.
- [12] WANG Xiao-xiao, XIAN Yu-lun, SHI Jian-xin, *et al.* The potential red emitting $\text{Gd}_{2-y}\text{Eu}_y(\text{WO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ phosphors for UV InGaN-based light-emitting diode [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, **140**(1-2): 69-72.
- [13] ZHONG Sheng-liang, WANG Shin-jin, LIU Qing-yan, *et al.* $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ microstructures: Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties [J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44**(12): 2201-2205.
- [14] HU Xiao-yun, FAN Jun, LI Ting, *et al.* Enhanced emission from Eu^{3+} in B ions doped sol-gel SiO_2 phosphors [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(9): 1340-1345.
胡晓云, 樊君, 李婷, 等. B 离子对 SiO_2 基质凝胶中 Eu^{3+} 特征光谱的加强作用 [J]. *光子学报*, 2005, **34**(9): 1340-1345.
- [15] LI Xiao-juan, YU Xiao-bo, Zhao Xin, *et al.* Effective red fluorescence of $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ -doped epoxy-based photoresist polymer film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(9): 2343-2347.
李晓娟, 于晓波, 赵昕, 等. $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ 掺杂环氧基光刻胶薄膜的强烈红色荧光 [J]. *光子学报*, 2009, **38**(9): 2343-2347.
- [16] LALIGANT Y, BAIL A L, GOUTENOIRE F. Ab initio structure determination of lanthanum cyclo-tetratungstate $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ from X-ray and neutron powder diffraction [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, **159**(1): 223-227.
- [17] GARTNER M, ABELN D, PRING A, *et al.* Synthesis, structure, and reactivity of novel lanthanum tungstates [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, **111**(1): 128-133.
- [18] LEI Fang, YAN Bing. Hydrothermal synthesis and luminescence of $\text{CaMoO}_4 : \text{RE}^{3+}$ (M=W, Mo; RE=Eu, Tb) submicro-phosphors [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**(4): 855-862.

Synthesis and Luminescence Properties of $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$ red Phosphors as LED Application

LIAO Jin-sheng¹, YOU Hang-ying^{1,2}, WEN He-rui¹, CHEN Jing-lin¹, YOU Wei-xiong¹, WEI Yin-wei¹

(1 *School of Material and Chemistry Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China*)

(2 *Department of Chemistry and Life Science, Gannan Teachers College, Ganzhou, Jiangxi 341000, China*)

Abstract: Eu^{3+} -doped $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ phosphors were synthesized by a hydrothermal method with further heat treatment. X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectrometer (EDS) were used to characterize the resulting samples of crystal phase structure, particle size and morphology and composition. Photoluminescence excitation and emission spectra and decay curve were used to characterize the fluorescence properties of phosphors. XRD analysis confirmed that the precursors and as-prepared sample (900 °C for 2 h) were $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ with triclinic structure and $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ with monoclinic structure, respectively. The results show that $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 : \text{Eu}$ phosphor exhibits intensive red emission under 395 nm excitation. The strongest line (395 nm) in excitation spectra of these phosphors matches with the output wavelength of UV InGaN-based light-emitting diodes (LEDs) chip. Hence, it is considered to be a new promising phosphor for generating white light devices.

Key words: Light Emitting Diode(LED); Hydrothermal synthesis; Red phosphor; Spectral analysis