

Na_{1-x}M_xCaEu(WO₄)₃ (M=Li, K)红色荧光粉的 微观结构与热淬灭特性研究

关旭峰, 李桂芳, 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: 红色荧光粉对改善白光 LED(w-LEDs)发光性能具有至关重要的作用。为制备与商用 LED 芯片相符的、高效和稳定性好的红色荧光粉, 本研究采用传统高温固相法合成了系列四方白钨矿结构的 Na_{1-x}M_xCaEu(WO₄)₃ (M=Li, K)红色荧光粉, 并系统研究了 Li⁺和 K⁺的掺杂对 NaCaEu(WO₄)₃ 荧光粉晶体结构、发光性能以及热淬灭特性的影响。Rietveld 精修结果显示, 掺杂 Li⁺和 K⁺没有改变 NaCaEu(WO₄)₃ 基质的四方白钨矿结构, 而是形成了固溶体, 并且导致晶格常数呈现规律性的变化。光致发光光谱表明, 在近紫外光 395 nm 激发下, 荧光粉呈现典型的红色发射, 其最强发射峰位于 617 nm 处, 对应于 Eu³⁺离子的 ⁵D₀→⁷F₂ 跃迁, 这表明 Eu³⁺处于非对称中心格位。更值得注意的是掺杂 Li⁺和 K⁺有效改善了 NaCaEu(WO₄)₃ 荧光粉的发光强度, 当 Li⁺和 K⁺的掺杂浓度(物质的量分数)分别为 100%和 30%时, 荧光粉的发光强度和色纯度达到最佳。此外, 还对 Na_{1-x}M_xCaEu(WO₄)₃ (M=Li, K)荧光粉的热淬灭特性机理进行了研究。结果显示, 掺杂 Li⁺和 K⁺荧光粉均表现出卓越的热淬灭特性, 其中当 Li⁺掺杂浓度(物质的量)为 100%时, LiCaEu(WO₄)₃ 荧光粉的热淬灭特性最佳。以上研究结果均表明 Na_{1-x}M_xCaEu(WO₄)₃ (M=Li, K)红色荧光粉在大功率近紫外激发的白光发光二极管中具有潜在的应用价值。

关键词: 荧光粉; 白钨矿结构; 热淬灭特性; 光致发光特性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Microstructure and Thermal Quenching Characteristics of Na_{1-x}M_xCaEu(WO₄)₃ (M=Li, K) Red Phosphor

GUAN Xufeng, LI Guifang, WEI Yunge

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

Abstract: Red phosphors play a vital role in improving the photoluminescence properties of white LEDs (w-LEDs). In order to prepare high efficiency and stability red phosphor for commercial LED chips, a series of tetragonal scheelite structure Na_{1-x}M_xCaEu(WO₄)₃ (M=Li, K) red phosphors were synthesized by a solid state reaction method. The effect of Li⁺ and K⁺ doping on the crystal structure, photoluminescence properties and thermal quenching characteristics of NaCaEu(WO₄)₃ phosphor were investigated systematically. Rietveld refinement results show that the doping of Li⁺ and K⁺ exerts change on the tetragonal scheelite structure of the NaCaEu(WO₄)₃ host, but forms the solid solution, and results in the regular change in the lattice constant. The photoluminescence spectra

收稿日期: 2021-07-07; 收到修改稿日期: 2021-09-29; 网络出版日期: 2021-11-01

基金项目: 国家自然科学基金 (61974114) National Natural Science Foundation of China (61974114)

作者简介: 关旭峰(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: 15735151209@163.com

GUAN Xufeng (1997-), male, Master candidate. E-mail: 15735151209@163.com

通信作者: 李桂芳, 副教授. E-mail: gfli@mail.xidian.edu.cn

LI Guifang, associate professor. E-mail: gfli@mail.xidian.edu.cn

show that under the excitation of near ultraviolet light at 395 nm, the phosphors exhibit a typical red emission, with the strongest emission peak at 617 nm, corresponding to the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+} ion, which indicates that Eu^{3+} is situated in non-central symmetric lattices in $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ host. It is noteworthy that the doping of Li^+ and K^+ effectively improves the emission intensity of the $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ phosphor. When the doping concentration (molar percent) of Li^+ and K^+ is 100% and 30%, respectively, both the emission intensity and the color purity realize optimum. In addition, thermal stability and thermal quenching characteristics of $\text{Na}_{1-x}\text{M}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{K}$) phosphors were studied. The results show that both Li^+ and K^+ doped phosphors display excellent thermal quenching, and when the Li^+ doping concentration (molar percent) is 100%, $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ phosphor processes the best thermal quenching. All results demonstrate that $\text{Na}_{1-x}\text{M}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{K}$) red phosphors can be applied to high-power NUV (Near ultraviolet) excited white light emitting diodes potentially.

Key words: phosphor; scheelite structure; thermal quenching characteristics; photoluminescence property

白光发光二极管(white LEDs, w-LEDs)具有发光效率高、寿命长和响应速度快等优点,在照明和显示领域受到了人们极大的关注,有望成为下一代固态照明材料。目前实现商用白光 LED 较为成熟的方法为蓝光 LED 芯片+黄色荧光粉和紫外 LED 芯片+三基色荧光粉^[1-3]。其中蓝光 LED 芯片+黄色荧光粉由于缺少红色成分,导致色温偏高,显色指数低。而紫外 LED 芯片+三基色荧光粉由于商用红色荧光粉发光效率不高,导致白光 LED 的发光效率低,色温偏高。红色荧光粉的性能制约着白光发光二极管的发展,研制高发光效率和高热淬灭特性的红色荧光粉具有重要的意义。

通常,荧光粉由基质材料和激活剂组成,并且两者的性能均对荧光粉的光致发光特性产生影响。稀土离子因其特殊的 4f 壳层结构而被广泛用作荧光粉激活剂,其中 Eu^{3+} 离子被广泛应用于红色荧光粉^[4-5]。在近紫外光和蓝光激发下, Eu^{3+} 离子呈现典型的红光发射,并且 Eu^{3+} 的发射特性与其周围的晶体场环境密切相关。选择基质材料成为制备高色纯度、高发光效率、高热淬灭特性红色荧光粉的关键。钨酸盐体系荧光粉具有良好的热淬灭特性、化学稳定性、发光性能等优点。近年来,具有白钨矿结构,化学通式为 $\text{A}'\text{A}''\text{B}(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ (A' 为碱金属; A'' 为碱土金属; B 为稀土元素)三钨酸盐红色荧光粉因其稳定的物理化学性质和优良的光学性质而成为目前研究的热点^[6-9]。在这种晶体结构中,当 Eu^{3+} 掺杂进入晶体时,将占据 B 稀土离子格位,处于非中心对称性环境。根据跃迁选择定则,在这种状态下, Eu^{3+} 离子将发射以电偶极跃迁为主的红光,这使得 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{A}'\text{A}''\text{B}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉具有较好的色纯度^[10]。此外,结构中的四面体基团 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 能有效吸收紫外光,并将能量传递给 Eu^{3+} ,从而导致 Eu^{3+} 掺杂的

荧光粉的具有较高的发光效率^[11]。

$\text{NaCaGd}(\text{WO}_4)_3$ 也属于白钨矿型三钨酸盐家族中的一员。前期研究发现, Eu^{3+} 掺杂的 $\text{NaCaGd}(\text{WO}_4)_3$ 红色荧光粉表现出色纯度较好的红光发射,并且 Eu^{3+} 的掺杂浓度(物质的量分数)可以高达 100%,即 Eu^{3+} 在 $\text{NaCaGd}(\text{WO}_4)_3$ 基质中未发现浓度淬灭现象,这为制备高量子效率的红色荧光粉提供了条件^[12]。但是研究结果也显示该荧光粉的色纯度和热淬灭特性均与商用荧光粉相比还有待提高。本工作在前期研究的基础上,将 Eu^{3+} 的掺杂量(物质的量)定在 100%,采用高温固相法合成了一系列 $\text{Na}_{1-x}\text{M}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{K}$) 红色荧光粉,研究了掺杂 Li^+ 和 K^+ 对荧光粉晶体结构及发光性能的影响,重点探讨了 Li^+ 和 K^+ 的掺杂对荧光粉热稳定的影响规律,并通过能级位形坐标图阐明其热淬灭机理。

1 实验方法

采用传统的高温固相法分别合成 0.003 mol $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ 和 1.0) 和 0.003 mol $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ 和 1.0) 红色荧光粉。首先按照化学计量比称取初始原料 Li_2CO_3 (99.9%)/ K_2CO_3 (99.9%)、 CaCO_3 (99.9%)、 Eu_2O_3 (99.99%) 和 WO_3 (99.9%)。将称量好的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球磨 8 h。然后将球磨后的浆料转移至培养皿中,放入烘箱中干燥 10 h,经研磨得到前驱体粉料。最后将前驱体粉料转移至氧化铝坩埚中,置于马弗炉中在 1050 °C 焙烧 10 h。随炉冷却,最后研磨得到荧光粉样品。

采用布鲁克 AXS 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射

线衍射仪(XRD)测定样品的物相, 辐射源为 Cu K α 射线($\lambda=0.15418$ nm), 工作条件: 管电压 36 kV, 管电流 40 mA, 采集步长 0.02° , 扫描速度 0.1957 ($^\circ$)/s, 采集范围 $2\theta=15^\circ\sim 85^\circ$ 。采用日本日立公司的 F-7000 型荧光分光光度计测量样品的室温光致发光特性, 激发源为 150 W 氙灯, 激发、发射窄缝宽度均为 2.5 nm。在相同的荧光光谱仪上配套自加热组件, 测试荧光粉的热淬灭特性, 并对其热淬灭机理进行分析。采用英国 Edinburgh 公司的 FLS1000 型稳态瞬态荧光光谱仪对样品的荧光寿命进行分析。

2 结果与讨论

2.1 荧光粉的物相分析

图 1 为 $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出, 所有荧光粉的衍射峰图样均与 PDF#77-2234 标准卡片相吻合, 表明所制备的荧光粉均为单一的四方白钨矿结构。Li $^+$ 、Na $^+$ 和 K $^+$ 为同族的碱金属离子, 它们具有相似的电负性和离子半径。因此, 当 Li $^+$ 和 K $^+$ 掺杂进入 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 基质时, 它们易占据 Na $^+$ 的晶格位置而产生替位式掺杂。此外, 从图中还可以观察到, 随

着 Li $^+$ 和 K $^+$ 掺杂浓度增大, 各衍射峰的位置分别单调地向大角度和小角度方向移动。这一结果也进一步证实了 Li $^+$ 和 K $^+$ 是以替位方式掺杂进入 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 基质。因为 Li $^+$ ($R_{\text{Li}^+}=0.092$ nm, CN=8)、Na $^+$ 离子半径($R_{\text{Na}^+}=0.118$ nm, CN=8)和 K $^+$ 离子半径($R_{\text{K}^+}=0.151$ nm, CN=8)依次增大^[13], 所以当 Li $^+$ 和 K $^+$ 替位 Na $^+$ 后, 分别引起晶面间距缩小和增大, 从而导致衍射角度增大和减小。

进一步探究掺杂 Li $^+$ 和 K $^+$ 对荧光粉晶体结构的影响, 将标准卡片 ICSD #15586 的结构参数作为初始值, 通过 GSAS 精修软件分别对 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{KCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的 XRD 数据进行 Rietveld 精修, 结果如图 2(a-c)所示。图中红线为模拟计算结果, 蓝色为实验测得的结果, 绿线为二者的差异, 紫色竖线为布拉格衍射峰位置。Rietveld 精修所得的剩余残差因子 R_p 和加权剩余方差因子 R_{wp} 均小于 10%, 且拟合优度 χ^2 均小于 3%, 说明实验结果和计算模拟结果拟合度良好。表 1 列出了 Rietveld 精修得到的主要晶格参数和精修可靠性因子。LiCaEu(WO $_4$) $_3$ 、NaCaEu(WO $_4$) $_3$ 和 KCaEu(WO $_4$) $_3$ 三种荧光粉均属于白钨矿结构, 空间群为 $I4_1/a$, 且其晶格常数和晶胞体积依次增大。

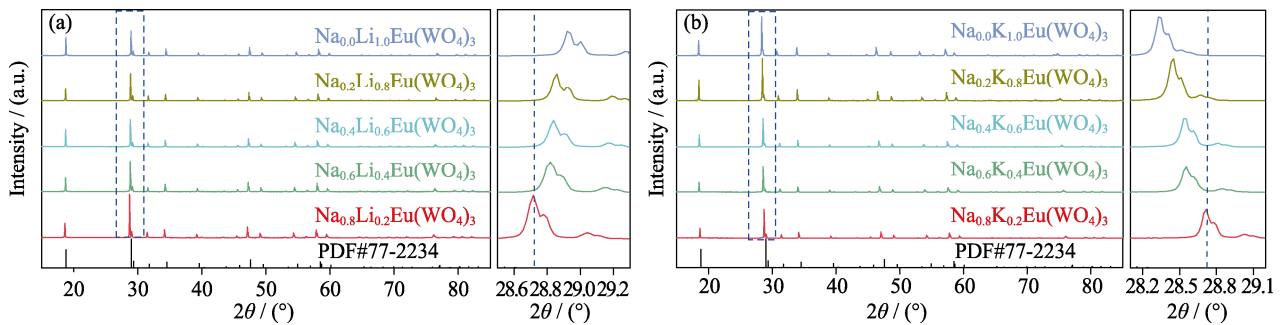


图 1 荧光粉的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of phosphors
(a) $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$; (b) $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$

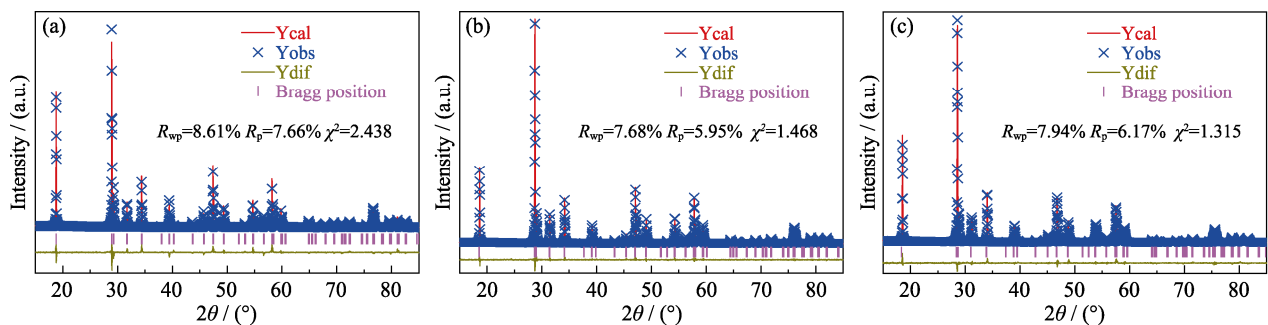


图 2 荧光粉的 XRD Rietveld 精修谱图

Fig. 2 Rietveld refinement XRD patterns of phosphors
(a) $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$; (b) $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$; (c) $\text{KCaEu}(\text{WO}_4)_3$

表1 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{KCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的 Rietveld 精修结构参数Table 1 Structure parameters of $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$, $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ and $\text{KCaEu}(\text{WO}_4)_3$

Material	Crystal system	Space group	$a=b/\text{nm}$	c/nm	V/nm^3	$\alpha=\beta=\gamma$	$R_{\text{wp}}/\%$	$R/\%_p$	χ^2
$\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$	Tetragonal	$I4_1/a$	0.5230570(26)	1.1319686(43)	0.309694(8)	90°	8.61	7.66	2.438
$\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$	Tetragonal	$I4_1/a$	0.5255477(32)	1.1393990(48)	0.314702(5)	90°	7.68	5.95	1.468
$\text{KCaEu}(\text{WO}_4)_3$	Tetragonal	$I4_1/a$	0.5273337(35)	1.1479226(52)	0.319357(6)	90°	7.94	6.17	1.315

2.2 荧光粉的发光特性分析

图3为在617 nm波长监测下, $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{KCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的激发光谱。三种荧光粉的激发光谱相似, 均由一个宽激发峰和一系列窄而尖锐的激发峰组成。其中位于200~310 nm 波长范围内的宽激发带属于电荷跃迁带(CTB), 这是由 O^{2-} 到 Eu^{3+} 的电荷跃迁和 O^{2-} 到 W^{6+} 的电荷迁移两部分重叠而成。而位于310~500 nm 的一系列窄峰则属于 Eu^{3+} 的4f-4f的吸收跃迁, 其中位于395 nm 处的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 跃迁激发峰最强^[14-15]。这表明 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{KCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉均能够被近紫外光芯片有效激发。此外, 从图中还可以观察到 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{KCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的CTB宽激发带的最强峰位置(265 nm \rightarrow 260 nm \rightarrow 251 nm)出现红移现象。这主要是因为随着 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 的半径逐渐增大, 改变了W离子的周围环境, 导致 WO_4 四面体的共价性逐渐增大, 使得在更小能量下便能完成 O^{2-} 到 W^{6+} 的电荷迁移, 即电荷跃迁带发生红移^[16]。

为了明确 Li^+ 、 K^+ 掺杂对 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉发光性能的影响, 在395 nm 激发下分别测试 $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的发射光谱, 其结果如图4(a, b)所示。在近紫外光395 nm 激发下, 两种系列荧光粉呈现相似的发射特性, 其发射光谱均由六个发射峰组成, 其峰值分别

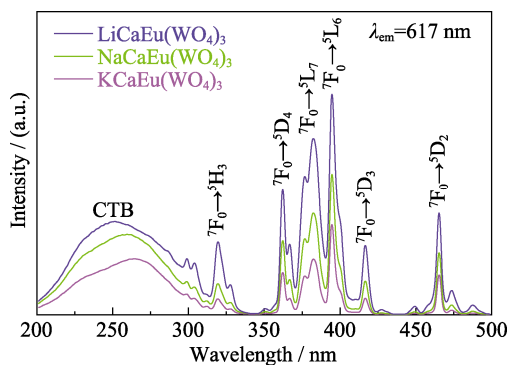


图3 617 nm 监测下 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{KCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的激发光谱图

Fig. 3 Excitation spectra of $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$, $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ and $\text{KCaEu}(\text{WO}_4)_3$ phosphors monitored at 617 nm

Colorful figures are available on website

位于537、579、593、617、656和705 nm, 对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 跃迁^[17-18]。根据跃迁选择定则, Eu^{3+} 的跃迁特性与其所占据的晶格位置密切相关, 当 Eu^{3+} 离子所占据的晶格位置具有中心反演对称性时, 则发射光谱中 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁较强, 反之, 则 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁较强^[19-20]。因此, 比值 $R=I_{(5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2)}/I_{(5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1)}$ 可以有效表征 Eu^{3+} 所处晶格位置的对称度。由图4可以看出, $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 两种荧光粉的发射光谱中位于617 nm 的电偶极跃迁峰强度均远远高于位于593 nm 处的磁偶极跃迁峰强度。这进一步表明在($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) $\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 白钨矿结构中, Eu^{3+} 处于非中心对称格位。

此外, 从图中还发现 Li^+ 和 K^+ 掺杂均能有效改善 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的发光强度。 $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的发光强度随着 Li^+ 掺杂浓度增大而单调增大, 当 Li^+ 掺杂浓度(物质的量分数)为100%时, 荧光粉的发光强度达到最大值(如图4(a)所示)。而 $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的发光强度随 K^+ 掺杂浓度增大呈现先增大后减小的趋势, 当 K^+ 掺杂浓度(物质的量)为30%时, 荧光粉的发光强度达到最大值(如图4(b)所示)。为了进一步明确掺杂 Li^+ 和 K^+ 对荧光粉发光强度的影响程度, 对比了 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的发射光谱, 如图4(c)所示。发现 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 发光强度最大, 相比于 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 增大了一倍。 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 离子虽然都属于同族碱金属离子, 但是三者之间的离子半径和电负性均存在一定差异, 因此掺杂 Li^+ 和 K^+ 后, 荧光粉的晶体结构均会发生一定改变, 导致 Eu^{3+} 周围晶格的非中心对称性增大, 从而增强 Eu^{3+} 离子的发射光谱强度。三种荧光粉中, 由于 $\text{Li}-\text{O}$ 的较短的距离和较强的共价键导致 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 发光强度最大^[21]。

利用 CIE1931 色度学标准计算了 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的 CIE 坐标, 数值列于表2, 并标识于图5。 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的色坐标分别等于(0.658, 0.341)、(0.661, 0.338)和(0.665, 0.334), 其值均位于红色光区域。

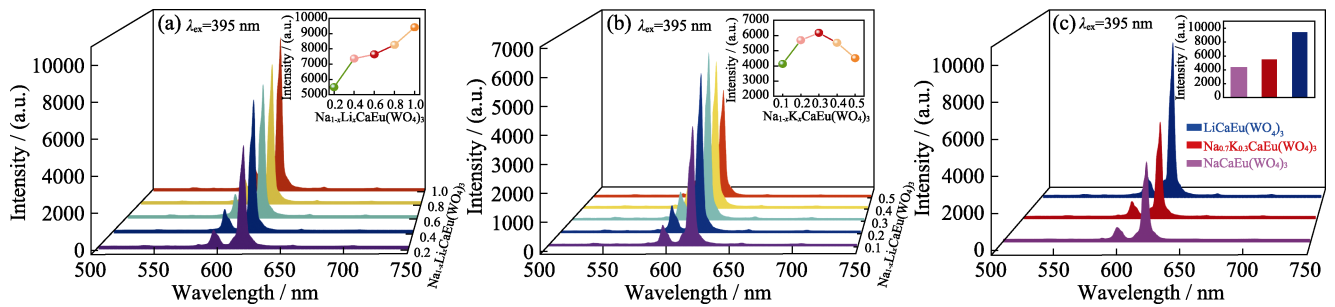
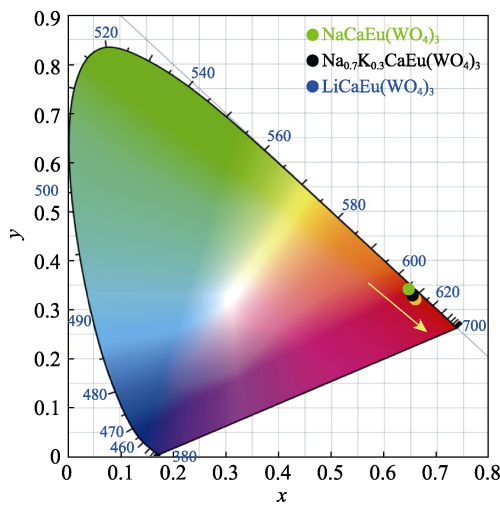


图 4 荧光粉的发射光谱和荧光粉发光强度对比图

Fig. 4 Emission spectra of phosphors and intensity contrast diagrams of phosphors

(a) Emission spectra of $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$; (b) Emission spectra of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$; (c) Intensity contrast diagrams of $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$, $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ and $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ phosphors
Colorful figures are available on website

图 5 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的色坐标图Fig. 5 CIE chromaticity diagram of $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$, $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ and $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ phosphors表 2 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉色坐标和色纯度Table 2 CIE chromaticity coordinates and color purities of $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$, $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ and $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ phosphors

Material	CIE chromaticity coordinate		Color purity/%
	x	y	
$\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$	0.6580	0.341	96.07
$\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$	0.661	0.338	96.83
$\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$	0.665	0.334	97.87

为进一步分析三种荧光粉的显色性质, 采用下列公式对荧光粉的色纯度进行计算^[17,20]:

$$\text{Color purity} = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2}} \quad (1)$$

其中, (x_i, y_i) 为国际照明委员会规定的标准白光色坐标值(0.310, 0.316), (x_d, y_d) 为主发射峰位置的色坐标

值(0.673, 0.327), (x, y) 为荧光粉样品的色坐标。经计算 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的色纯度分别为 96.07%、96.83% 和 97.87%。这表明掺杂 K^+ 和 Li^+ 均能在一定程度上改善 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的色纯度, 其中 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 的色纯度表现最佳。

图 6 为 395 nm 波长激发和 617 nm 波长监测下, $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉发光衰减曲线。三个样品具有相似的衰减特性, 其衰减曲线均可以用下面的二阶指数函数进行很好地拟合^[22]:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (2)$$

其中, I_0 和 I 分别为时间等于 0 和 t 时荧光粉的发光强度, A_1 、 A_2 为常数, τ_1 、 τ_2 为时间常数。并且有效荧光寿命取决于 τ_1 和 τ_2 , 其计算方法如式(3)所示:

$$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (3)$$

根据式(2)和式(3), $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的寿命分别为 0.5290、0.5550 和 0.6060 ms。三种荧光粉的荧光寿命变化可能是由于掺杂 Li^+ 和 K^+ 离子使得 Eu^{3+} 的晶格环境发生改变, 从而引起荧光寿命改变。

2.3 荧光粉的热淬灭特性分析

随着照明工业发展, 高功率 w-LEDs 逐渐成为主流。而高功率 w-LEDs 在工作中产生的热量增加了荧光粉激活剂从激发态到基态的非辐射跃迁的可能性, 导致其发光强度降低-热淬灭^[23]。因此, 热淬灭特性成为衡量荧光粉发光特性的主要参数之一。

图 7(a-c) 为 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的温度依赖发射光谱 (303~453 K)。随着温度升高, 三种荧光粉发射峰的位置和形状几乎不变, 然而发射峰的强度均呈现缓

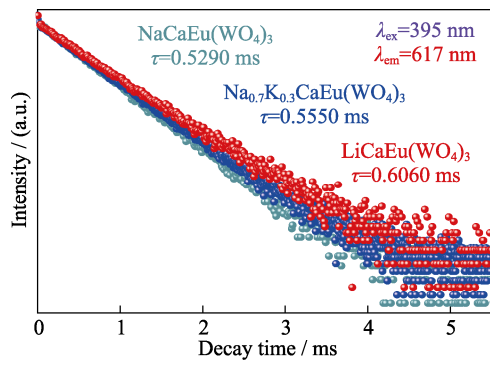


图 6 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉荧光寿命衰减曲线($\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=617 \text{ nm}$)

Fig. 6 Decay curves of $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$, $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ and $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ phosphors ($\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=617 \text{ nm}$)

慢降低的趋势。在 423 K 时, $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的发光强度分别降低到初始温度 303 K 时发射峰强度的 76.3%、63.8%和 89.1%。 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉表现出最佳的热淬灭特性, 明显优于商用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉(74%@423 K)^[24]。

热淬灭特性是指发光强度随着温度升高而降低的现象。众多研究表明, Eu^{3+} 掺杂的红色荧光粉的热淬灭过程主要由于 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ 的 CTB 与 4f 激发态能级之间的交叉弛豫所致。交叉弛豫现象增大了激发态电子的非辐射跃迁概率, 从而引起发射强度降低。具体交叉弛豫过程可以用 Arrhenius 热激活能模

型来描述^[25-27]:

$$I_T = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (4)$$

其中, I_T 是温度为 T 时的发光强度, I_0 为室温下的初始发光强度, A 为常数, k 为玻尔兹曼常数($8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$), ΔE 为热激活能。上述 Arrhenius 公式可以改写为, $\ln(I_0/I_T - 1) = \ln A - \Delta E/kT$ 。利用该公式对 $\ln(I_0/I_T - 1)$ 与 $1/(kT)$ 之间的关系进行拟合可求得 ΔE , 结果如图 7(d) 所示。 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 均呈现较好的直线关系, 拟合得到的斜率分别为 -0.2083 、 -0.2065 和 -0.5004 , 其对应荧光粉的 ΔE 分别为 0.2083 、 0.2065 和 0.5004 eV 。为进一步分析荧光粉的热淬灭机理, 采用位形坐标图来对其进行讨论, 如图 7(e) 所示。在近紫外光 395 nm 激发下, Eu^{3+} 的基态能级电子被激发到 $^5\text{L}_6$ 激发能级(路径①)。温度较低时, $^5\text{L}_6$ 激发能级通过交叉弛豫到 $^5\text{D}_{0,1}$ 激发能级, 继而通过辐射跃迁回到基态 $^7\text{F}_1$ 能级, 并发射红光(路径②)。随着温度升高, 部分激发态电子能量增大到能够克服热激活能 ΔE , 继而通过非辐射形式回到基态(路径③), 导致辐射发光强度降低。因此, 热激活能越大, 荧光粉的热淬灭特性越好。对比 $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$ 荧光粉的 CTB 电荷跃迁带可得,

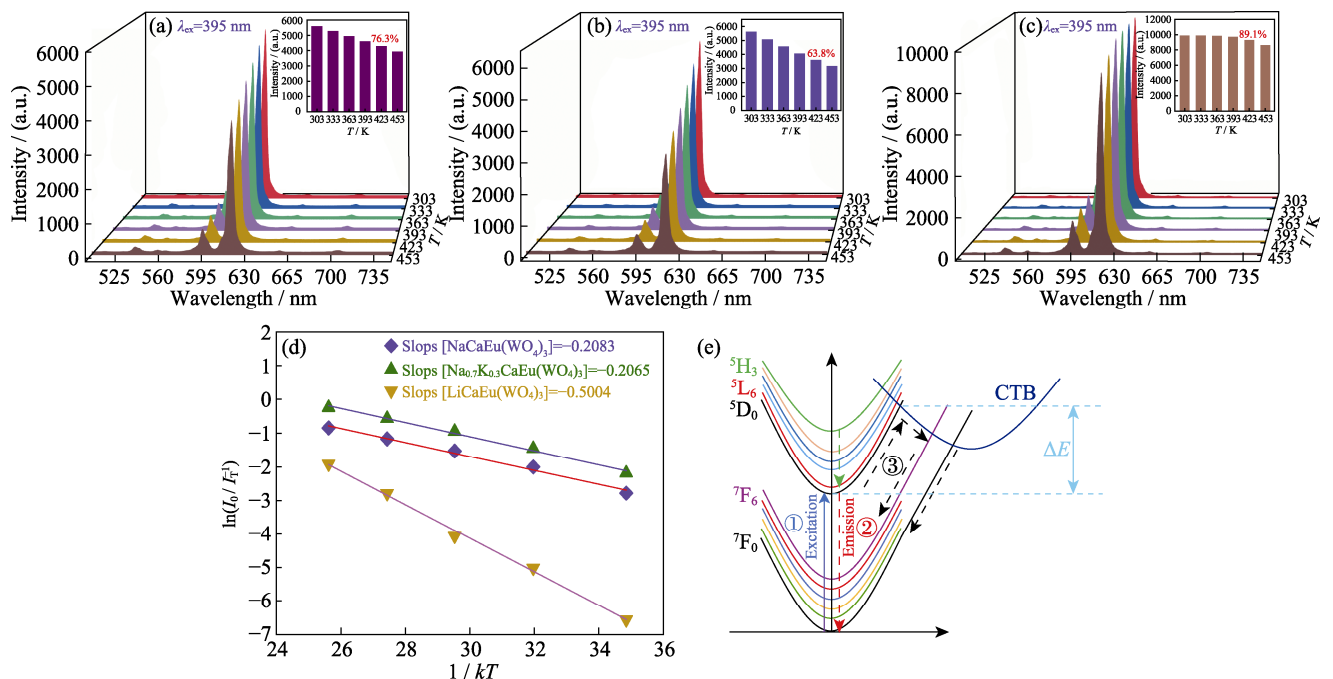


图 7 不同温度下荧光粉的发射光谱图($\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$)(a~c)、 $\ln(I_0/I_T - 1)$ 与 $1/(kT)$ 的关系曲线(d) 和热淬灭过程的能级位形坐标图(e)

Fig. 7 Emission spectra of phosphors at different temperatures ($\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$) (a-c), plot of $\ln(I_0/I_T - 1)$ versus $1/(kT)$ (d) and schematic illustration of a configuration coordinate diagram of the thermal quenching process (e)
(a) $\text{NaCaEu}(\text{WO}_4)_3$; (b) $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{CaEu}(\text{WO}_4)_3$; (c) $\text{LiCaEu}(\text{WO}_4)_3$

LiCaEu(WO₄)₃ 荧光粉所对应的 CTB 的波长最小, 能量最大(如图 3 所示)。CTB 能量增大导致 CTB 与 ⁵D_{0,1} 能级交叉点位置上移, 从而使得 ΔE 增大, 热淬灭特性提升。因此, LiCaEu(WO₄)₃ 荧光粉表现出明显优于 NaCaEu(WO₄)₃、Na_{0.7}K_{0.3}CaEu(WO₄)₃ 荧光粉的热淬灭特性。

3 结论

采用传统高温固相法分别合成了 Li⁺和 K⁺ 掺杂的 Na_{1-x}M_xCaEu(WO₄)₃ (0 ≤ x ≤ 1.0) 红色荧光粉。Na_{1-x}M_xCaEu(WO₄)₃ (M=Li, K) 荧光粉均为单一物相, 属于白钨矿结构, 空间群为 I4₁/a。在近紫外光激发下(395 nm), 荧光粉的发射光谱由 Eu³⁺ 的 ⁵D_{0,1} → ⁷F_J (J=0~4) 的跃迁发射峰组成, 其最强发射峰均位于 617 nm 处, 呈现典型的红色发射。并且随着 Li⁺和 K⁺ 的掺杂浓度的改变, Na_{1-x}M_xCaEu(WO₄)₃ (M=Li, K) 荧光粉的发射峰强度随之变化。当 Li⁺和 K⁺ 的掺杂浓度(物质的量分数)分别为 100%和 30%时, 荧光粉的发光强度和色纯度达到最佳。此外, 对 Na_{1-x}M_xCaEu(WO₄)₃ (M=Li, K) 荧光粉的热淬灭特性和热淬灭机理进行了研究。结果显示, 掺杂 Li⁺能有效提高荧光粉的热淬灭特性。当温度升高到 423 K 时, LiCaEu(WO₄)₃ 荧光粉的发光强度仍保持在初始温度(303 K)发光强度的 89.1%, 表现出优良的热淬灭特性。

参考文献:

- [1] LI S, GUO N, LIANG Q M, *et al.* Red phosphors doped by Eu used in white LED. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, **33(4)**: 543–549.
- [2] ZHANG W N, TONG Y, HU F F, *et al.* A novel single-phase Na_{3.6}Y_{1.8}(PO₄)₃: Bi³⁺, Eu³⁺ phosphor for tunable and white light emission. *Ceramics International*, 2020, **47(1)**: 284–291.
- [3] LOU S S, ZHANG P C, CHEN Y, *et al.* Synthesis and luminescence enhancement of CaY_{0.6}(MoO₄)_{1.9}: Eu³⁺ red phosphors by Sm³⁺ co-doping. *Ceramics International*, 2020, **47(7)**: 10174–10184.
- [4] LIU R, WANG G X. Luminescent properties of a red phosphor CePO₄-6LaPO₄@4SiO₂:Eu³⁺. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, **35(9)**: 1659–1664.
- [5] DU F P, NAKAI Y, TSUBOI T J, *et al.* Luminescence properties and site occupations of Eu³⁺ ions doped in double phosphates Ca₉R(PO₄)₇ (R=Al, Lu). *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21(12)**: 4669.
- [6] ZHOU W W, SONG M J, ZHANG Y, *et al.* Color tunable luminescence and optical temperature sensing performance in a single-phased KBaGd(WO₄)₃:Dy³⁺, Eu³⁺ phosphor. *Optical Materials*, 2020, **109**: 110271.
- [7] ZHOU W W, SONG M J, ZHANG Y, *et al.* Multicolor tunable luminescence and energy transfer mechanism in a novel single-phase KBaGd(WO₄)₃:Tb³⁺, Eu³⁺ phosphor for NUV WLEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **803**: 1063–1047.
- [8] BIN J X, LIU H K, MEI L F, *et al.* Multi-color luminescence evolution and efficient energy transfer of scheelite-type LiCaGd(WO₄)₃:Ln³⁺ (Ln=Eu, Dy, Tb) phosphors. *Ceramics International*, 2019, **45(2)**: 1837–1845.
- [9] RAJENDRAN M, VAIDYANATHAN S. New red emitting phosphors NaSrLa(MO₄)₃: Eu³⁺ [M=Mo and W] for white LEDs: synthesis, structural and optical study. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **789**: 919–931.
- [10] LI L, CHANG W X, CHEN W Y, *et al.* Double perovskite LiLaMgWO₆:Eu³⁺ novel red-emitting phosphors for solid state lighting: synthesis, structure and photoluminescent properties. *Ceramics International*, 2017, **43(2)**: 2720–2729.
- [11] LI G F, WEI Y G, LI Z M, *et al.* Synthesis and photoluminescence of Eu³⁺ doped CaGd₂(WO₄)₄ novel red phosphors for white LEDs applications. *Optical Materials*, 2017, **66**: 253–260.
- [12] WANG X H, LI G F, WEI Y G, *et al.* Morphology-controlled synthesis and luminescence properties of red-emitting NaCaGd(WO₄)₃: Eu³⁺ Phosphors. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, **36(10)**: 87–96.
- [13] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, 1976, **32(5)**: 751–767.
- [14] SHRUTHI D L, JAGANNATHA REDDY A, ANIL KUMAR G N, *et al.* Judd Ofelt theoretical analysis, photoluminescence properties of Eu³⁺ activated LiGd(WO₄)₂ phosphors. *Journal of Luminescence*, 2020, **222**: 117167.
- [15] LI G F, YANG Q, WEI Y G. Synthesis and photoluminescence properties of double perovskite NaLaMgWO₆:Eu³⁺ red phosphors. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(9)**: 42–48.
- [16] RAN W G, NOH H M, CHOI C B, *et al.* Eu³⁺ doped (Li, Na, K) LaMgWO₆ red emission phosphors: an example to rational design with theoretical and experimental investigation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **785**: 651–659.
- [17] BAI, S J, LIU Y, TAN G Q, *et al.* Enhanced quantum efficiency and thermal stability in CaWO₄:Eu³⁺ phosphor based on structural modification induced by co-doping Al³⁺. *Journal of Luminescence*, 2020, **225**: 117351.
- [18] LI X, YANG C, LIU Q S, *et al.* Enhancement of luminescence properties of SrAl₂Si₂O₈: Eu³⁺ red phosphor. *Ceramics International*, 2020, **46(11)**: 17376–17382.
- [19] TANG Q F, YANG T, GUO B, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of a potential red-emitting phosphor Sr_{2-x}Nb₂O₇: xEu³⁺ for white LEDs. *Optik*, 2021, **235**: 166650.
- [20] ZHANG L X, XIE Y, GENG X, *et al.* Double perovskite Ca₂MgTeO₆:Eu³⁺ red-emitting phosphors with high thermal stability for near UV/blue excited white LEDs. *Journal of Luminescence*, 2020, **225**: 117365.
- [21] SHRUTHI D L, ANIL KUMAR G N, JAGANNATHA REDDY A. Solid solution of novel Li₃B₃GdEu(WO₄)₂ (B=Na, K) red phosphors: influence of Na/K substitution on microstructures, Judd-Ofelt and luminescence properties for WLED applications. *Ceramics International*, 2021, **47(11)**: 16342–16357.
- [22] YUAN G F, CUI R R, ZHANG J, *et al.* A novel composite perovskite Ba₃ZnNb₂O₉: Eu³⁺ orange red-emitting phosphor: crystal structure, luminescence properties and high thermal stability. *Optik*, 2021, **232**: 166513.
- [23] TONG Y, CHEN Y H, CHEN S Y Z, *et al.* Luminescent properties of Na₂GdMg₂(VO₄)₃: Eu³⁺ red phosphors for NUV excited pc-WLEDs. *Ceramics International*, 2021, **47(9)**: 12320–12326.
- [24] TRAN M T, NGUYEN TU, QUANG N V, *et al.* Excellent thermal stability and high quantum efficiency orange-red-emitting AlPO₄: Eu³⁺ phosphors for WLED application. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **853**: 156941.
- [25] XIN S Y, WANG Y H, ZHU G, *et al.* Structure and temperature sensitive photoluminescence in a novel phosphate red phosphor RbZnPO₄:Eu³⁺. *Dalton Transactions*, 2015, **44(36)**: 16099–16106.
- [26] DU J W, PAN X Y, LIU Z P, *et al.* Highly efficient Eu³⁺-activated Ca₂Gd₈Si₆O₂₆ red-emitting phosphors: a bifunctional platform towards white light-emitting diode and radiometric optical thermometer applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **859**: 157843.
- [27] WANG L, GUO W L, TIAN Y, *et al.* High luminescent brightness and thermal stability of red emitting Li₃Ba₂Y₃(WO₄)₈: Eu³⁺ phosphor. *Ceramics International*, 2016, **42(12)**: 13648–13653.