

KLa(MoO₄)₂:Sm³⁺, Eu³⁺ 荧光粉中能量传递研究

吴中立^{1,2}, 张艳秋¹, 陈宝玖¹

(1. 大连海事大学, 辽宁 大连 116026)

(2. 辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

摘要: 采用高温固相法合成了 KLa_{0.7-x}(MoO₄)₂:0.3Eu³⁺, xSm³⁺ 系列红色发射荧光粉, 利用 XRD 对样品的晶体结构进行了分析, 发现所得到的样品均为纯相。采用荧光光谱手段对样品的发光性质及能量传递进行了研究。在低 Sm³⁺ 掺杂浓度时采用 277 及 394 nm 激发样品, 其发光强度几乎不随掺杂浓度变化, 若利用 404 nm 激发样品发光随 Sm³⁺ 浓度有明显增强; 当 Sm³⁺ 掺杂浓度较高时, 利用 277, 394 及 404 nm 激发观察到了 Sm³⁺ 对 Eu³⁺ 发光产生了猝灭作用。采用电多极相互作用模型及交换相互作用模型对 Sm³⁺ 到 Eu³⁺ 的能量传递过程的物理本质进行了探讨, 确定了在低掺杂浓度下 Sm³⁺ 到 Eu³⁺ 的能量传递是基于交换相互作用的结果。通过对 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ 能级荧光动力学过程的分析进一步证实了在低 Sm³⁺ 掺杂浓度时 Sm³⁺ 充当能量传递供体, 而高掺杂浓度时 Sm³⁺ 对 Eu³⁺ 发光产生了猝灭作用。

关键词: 红色荧光粉; 光致发光; 能量传递

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2476-05

白光 LED 在显示、照明领域的巨大潜在应用价值而受到广泛地关注和研究^[1,2]。目前, 照明领域用的主流光源仍为荧光灯和白炽灯。荧光灯是通过近紫外光激发红、绿、蓝三基色荧光粉而形成白光, 在三基色荧光粉中红色荧光粉 Y₂O₂S:Eu³⁺ 效率较绿色和蓝色荧光粉偏低^[3], 商品荧光灯的效率一般为 70 lm/W。另外, 荧光灯中含有汞, 汞无法回收, 而对人类健康有害, 对环境造成污染^[4]。世界上 21% 的电能用于照明, 如果照明消耗降低 5%, 那么全世界每年就可以节约 50 亿美元的照明投入。因此研究和开发环保、高效照明光源成为了发光材料及器具研究领域的一个热门课题。

当前白光 LED 的研究的主流器件是蓝光 LED 和 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉组合而实现白光, 尽管该类型器件已实现产业化, 但其还不能满足高质量照明光源的需求, 这是因为该类型白光 LED 的发射光谱中缺少红色成分, 而导致显色指数较低(通常 < 80)和色温偏高 (> 5000 K)^[5,6]。实现白光 LED 的另一个途径是采用近紫外 LED 结合三基色荧光粉实现白光, 但目前尚缺少在近紫外激发下的三基色荧光粉。众所周知, Eu³⁺ 是一个出色的红色发射中心, 其在含氧化物基质中可通过电荷迁移带激发实现高效发射^[7]。Sm³⁺ 也是一个红色发射中心, 其在蓝色光谱范围内存在丰富的吸收, 同时可实现比 Eu³⁺ 更丰富的红色发射^[8]。因此本研究中拟开展 Eu³⁺ 和 Sm³⁺ 共掺杂的体系作为研究对象, 将二者

共掺杂 KLa(MoO₄)₂ 基质中。采用 KLa(MoO₄)₂ 作为基质的原因是因为其合成工艺简单, 稀土离子的溶解度高, 同时近紫外区具有强的 Mo-O 吸收带。

本实验采用传统的高温固相法合成了一系列 Sm³⁺、Eu³⁺ 共掺杂含不同 Sm³⁺ 浓度的 KLa(MoO₄)₂ 荧光粉。研究光发光性能及 Sm³⁺ 对 Eu³⁺ 的能量传递过程。采用电多极和交换相互作用模型对能量传递过程进行探讨。

1 实验

采用传统的高温固相法合成了 KLa_{0.7-x}(MoO₄)₂:0.3Eu³⁺, xSm³⁺ (x=0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, mol%) 荧光粉样品以及 Sm³⁺ 单掺杂的浓度 10 mol% KLa(MoO₄)₂ 样品。所用原料为 MoO₃ (99.99%)、La₂O₃ (99.99%)、Eu₂O₃ (99.99%)、K₂CO₃ (99.99%) 和 Sm₂O₃ (99.99%)。按照化学计量比称取相应的原料, 将原料与质量分数为 5% 的 NH₄HF₂ (AR) 混合后置入玛瑙研钵中充分研磨 30 min, 然后装入刚玉坩埚置于马弗炉内在 950 °C 的空气气氛中煅烧 4 h, 自然冷却到室温取出烧结体, 充分研磨后即得样品。样品中 Eu³⁺ 的掺杂浓度是根据前期研究工作中获得的 Eu³⁺ 单掺杂的 KLa(MoO₄)₂ 最大发光强度时的最佳掺杂浓度为 30 mol% 而确定的。

样品的 XRD 用日本 Rigaku 公司的 D/max-2500/pc 射线粉末衍射仪进行测定, 采用的辐射源为 Cu Kα1

收稿日期: 2014-09-30

基金项目: 国家自然科学基金 (11374044); 中央高校基本科研业务费专项基金 (3132014327)

作者简介: 吴中立, 男, 1978 年生, 博士生, 讲师, 辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001, 电话: 0411-84728909, E-mail: byzhongli@163.com

($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 工作电压为 40 kV , 电流为 40 mA , 扫描步长为 0.02° 。样品的激发和发射光谱用日立 F-4600 型荧光光谱仪测量, 激发光源是 150 W 氙灯。所有的测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 产物晶体结构的 XRD 分析

为了确定所制备的样品结构, 进行了 XRD 测试, 如图 1a~1f, 图 1g 为标准 JPCDS 卡片 PDF No.40-0466 衍射图样。从图可以看出不同浓度 Sm^{3+} 掺杂的样品的 XRD 图谱样中各衍射峰的位置与标准卡片中各衍射峰的位置相同, 并且没有额外的衍射峰, 这说明所获得的样品在 XRD 所能甄别的纯度范围内为纯相, 并且稀土离子的掺杂没有改变基质的晶体结构。

2.2 Sm^{3+} 到 Eu^{3+} 能量传递的光谱观察

为研究不同 Sm^{3+} 掺杂下 $\text{KLa}_{0.7-x}(\text{MoO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}$ 的发光性质, 在相同条件下对不同 Sm^{3+} 浓度样品的激发光谱进行了测量。激发光谱的监测波长为 615 nm , 对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 发射, 测量结果如图 2a 所示。从图中可以看出, 激发光谱由一个在紫外区的宽带和可见区的若干窄带组成。宽带为 Eu-O 和 Mo-O 电荷迁移带的交叠, 窄带为典型的稀土离子的 f-f 跃迁吸收, 其成分可能包括 Sm^{3+} 的吸收跃迁和 Eu^{3+} 的 f-f 吸收跃迁。从图中可以看出, 随着 Sm^{3+} 的浓度的增加, 激发光谱的强度发生了明显地改变, 相比之下激发光谱的线形变化不明显。为了进一步弄清 Eu^{3+} 与 Sm^{3+} 间的能量传递行为, 对 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 单掺杂样品的激发光谱及 $\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 共掺杂样品的激发光谱进行了比较。图 2b 为 Sm^{3+} 单掺杂样品的激发光谱, 监测波长为 646 nm , 对应于 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁。图 2c 为 Eu^{3+} 单掺杂 (虚线) 和含有 $5 \text{ mol}\%$ Sm^{3+} 共掺杂 (实线) 样

品的归一化激发光谱, 该光谱的实验数据取图 2a。在图 2b 和 2c 中所有的窄带吸收峰均可指认为 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 的 f-f 跃迁。从图 2c 中可以看出共掺杂样品除包含了 Eu^{3+} 的吸收跃迁外, 还包含了 Sm^{3+} 的吸收跃迁, 在光谱中分别标记为位置 1~4, 分别对应从 Sm^{3+} 的基态到 $^6\text{H}_{5/2}$ 到激发态 $^4\text{K}_{11/2}, ^6\text{P}_{5/2}(^4\text{M}_{19/2}), ^4\text{G}_{9/2}(^4\text{I}_{15/2})$ 和 $^4\text{I}_{11/2}(^4\text{M}_{15/2})$ 的跃迁。另外, 在图 2c 中除 1~4 四个位置外, 其它部分的光谱很好重合, 这一结果说明样品中存在 Sm^{3+} 的部分能级到 Eu^{3+} 离子的能量传递^[9]。

为了进一步观察 Sm^{3+} 到 Eu^{3+} 能量传递行为, 在相同条件下测量了含不同 Sm^{3+} 浓度样品的发射光谱, 结果如图 3a、3b 和 3c 所示。图 3 中 3 组发射光谱的激发波长分别为 $277, 394$ 和 404 nm 。从图 3 中可以看出, 不同激发波长测量得到的发射光谱的变化趋势是不同的。图 3 中各插图表示在单对数坐标系中积分发光强度随 Sm^{3+} 掺杂浓度的变化, 从图中可以看出, 当采用 277 和 394 nm 激发, 且 Sm^{3+} 掺杂浓度较低时, Eu^{3+} 的发射强度基本不随 Sm^{3+} 掺杂浓度变化; 当 Sm^{3+} 掺杂

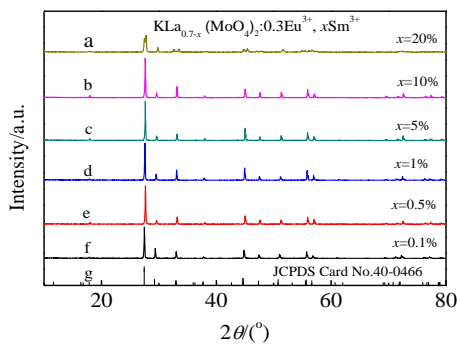


图 1 $\text{KLa}_{0.7-x}(\text{MoO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}, x\text{Sm}^{3+}$ 的 XRD 图谱和 JPCDS 卡片 No.40-0466 比较

Fig.1 Comparison between XRD patterns for $\text{KLa}_{0.7-x}(\text{MoO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}, x\text{Sm}^{3+}$ and for JCPDS Card No.40-0466

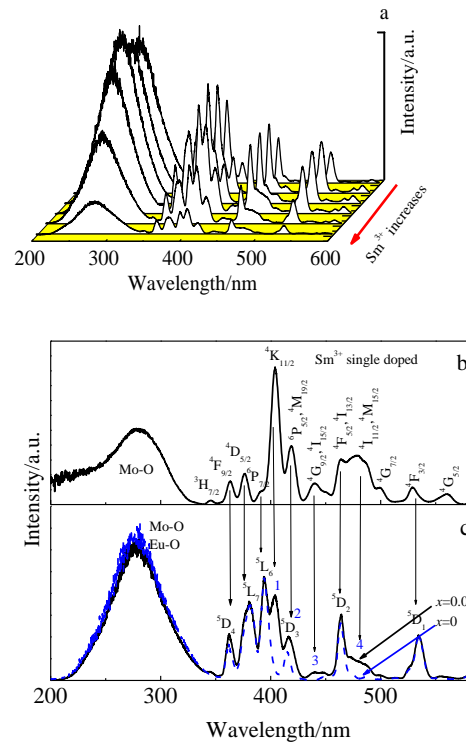


图 2 监测 615 nm 发射时 $\text{KLa}_{0.7-x}(\text{MoO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}, x\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱; $\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 单掺杂及 $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺杂样品激发光谱的比较

Fig.2 Excitation spectra of $\text{KLa}_{0.7-x}(\text{MoO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}, x\text{Sm}^{3+}$ phosphors monitored at 615 nm (a); comparison between the excitation spectra for Sm^{3+} and Eu^{3+} single doped and $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ codoped $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ phosphors (b, c)

浓度持续增高后, Eu^{3+} 的发光强度急剧下降, 因此当 Sm^{3+} 掺杂量较低, Eu^{3+} 在该波长激发时发光强度几乎无影响, 而当掺杂浓度较高时, Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级的发光产生了猝灭作用。这是因为当 Sm^{3+} 掺杂浓度较低时, Sm^{3+} 与 Eu^{3+} 间的相互作用较弱, 在 277 nm 处为 Mo-O 电荷迁移吸收 (即基质吸收), 吸收能量主要传递给 Eu^{3+} , 因此不能观察到 Sm^{3+} 的发射; 当 Sm^{3+} 掺杂浓度较高时, 激发能量在 Sm^{3+} 间进行快速扩散, 其扩散速率远大于 Sm^{3+} 的辐射跃迁速率, 因此 Sm^{3+} 的发射不能够被探测到, 激发能量最终达到猝灭中心 (基质的晶格缺陷或非故意掺杂等) 使发光强度降低。用 404 nm (图 2c 中位置 1, 对应 Sm^{3+} 的 $^4\text{K}_{11/2}$ 吸收)

激发共掺杂样品时, 激发光首先由 Sm^{3+} 吸收, 然后一部分激发能可直接传递给 Eu^{3+} 的 $^5\text{L}_6$ 能级并弛豫到 $^5\text{D}_0$ 能级产生发光, 另一部分激发能无辐射弛豫到 Sm^{3+} 离子的 $^4\text{G}_{5/2}$ 能级, 然后快速传递给 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级产生发光。这样, 当 Sm^{3+} 的浓度增加时 Eu^{3+} 的红色发射逐渐增强, 当 Sm^{3+} 较大时, 同样通过能量扩散过程对 Eu^{3+} 的发光产生猝灭作用。

另外还应该指出的是, 在采用不同激发波长激发 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 共掺杂样品时, 光谱中只出现 Eu^{3+} 从 $^5\text{D}_0$ 到 $^7\text{F}_j$ ($J=0\sim 4$) 的发射^[10], 而没有 Sm^{3+} 的发射。这一现象说明 Sm^{3+} 的高激发态能级 ($^4\text{G}_{5/2}$ 以上各能级) 到 Eu^{3+} 高激发态能级 ($^5\text{D}_0$ 以上能级) 的能量传递是有效的, 而 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级到 Sm^{3+} 的发射能级是否有能量传递现在还不能确定, 还需进一步分析。

2.3 Sm^{3+} 到 Eu^{3+} 能量传递的物理机制探讨

对于稀土离子的一个能级, 其发光强度正比于辐射跃迁速率, 也就是 $I_0 \propto A_r$, 当该发光能级还存在来自另一个发光中心传递来的能量时, 其总的发光强度应为 $I = I_{\text{ET}} + I_0$, 这里 I_{ET} 为由于能量传递导致的发光强度的增加, 其与供体到发光中心的能量传递速率和发光中心的辐射跃迁速率成正比, 即 $I_{\text{ET}} \propto A_r A_{\text{ET}}$, 对于电多极相互作用, 能量传递速率与供体和发光中心间距离 R 的关系可表示为 $A_{\text{ET}} \propto 1/R^Q$ ^[11], 其中 Q 为电多极相互作用指数, 其值取 6、8 和 10 分别代表电偶极-电偶极、电偶极-电四极以及电四极-电四极相互作用。稀土离子掺杂浓度 C 与发光中心间距离的关系可写成 $C \propto 1/R^3$ 。从上面讨论, 可得到:

$$I_{\text{ET}} \propto C^{Q/3} \tag{1}$$

因为 I_0 不随 Sm^{3+} 掺杂浓度而改变, 因此利用图 3c 中数据可以得到 I_{ET} (即 $I - I_0$) 与 Sm^{3+} 掺杂浓度的实验关系曲线, 如图 4 所示。利用与 (1) 相同形式的数学公式 $y = ax^{b/3}$ 拟合图中实验数据的上升段, 得到 b 值约为 1.50, 可见尽管实验数据能够很好地被公式 (1) 拟合 (拟合曲线为图中实曲线), 但 b 值与电多极相互作用指数相差较大, 因此可以判定 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 离子间相互作用并非电多极相互作用。

发光中心与敏化中心间除电多极相互作用外, 还可能存在交换相互作用, 对于交换相互作用, 能量传递速率与距离 R 间的关系为 $A_{\text{ET}} \propto e^{-2R/R_B}$ ^[12], 因此可类似得到:

$$I_{\text{ET}} \propto e^{-R_0/(R_B C^{1/3})} \tag{2}$$

利用与 (2) 相同形式的数学公式 $y = ae^{-b/x^c}$ 拟合图 4 中的实验数据上升段, 得到图中虚线所示的拟合曲线, 可以看出实验数据能够很好地被公式 (2) 拟合, 同时得到 c 值为 0.31, 其与交换相互作用的理论值 0.333

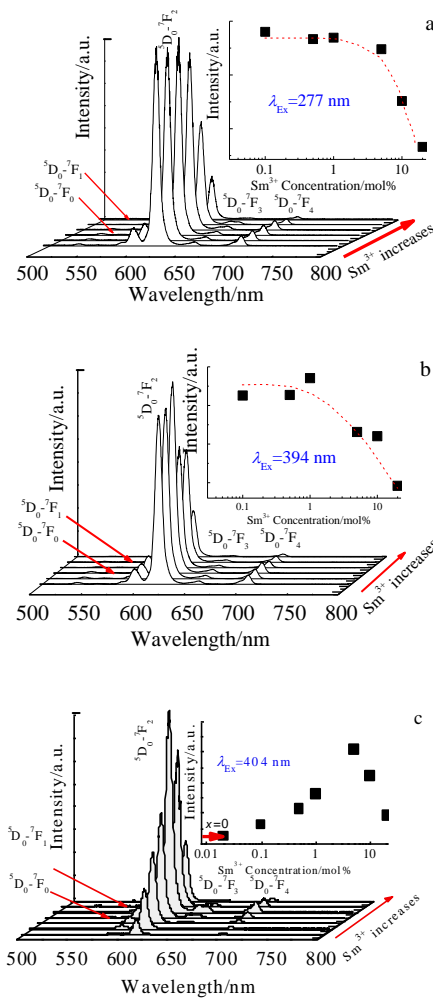


图 3 $\text{KLa}_{0.7-x}(\text{MoO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}, x\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉在不同波长激发下的发射光谱及积分发射强度随浓度的变化(插图)

Fig.3 Emission spectra under various excitation wavelengths: (a) 277 nm, (b) 394 nm, and (c) 404 nm (the inserts in each figure show the dependences of integrated emission intensity on Sm^{3+} concentration)

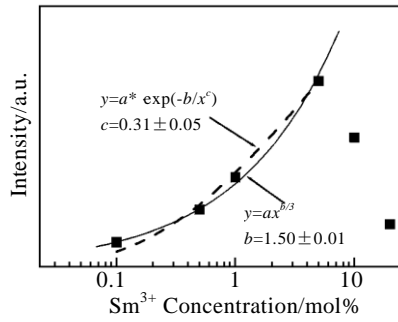


图 4 荧光强度 I_{ET} 与 Sm^{3+} 浓度的关系

Fig.4 Relationship between I_{ET} and Sm^{3+} concentration (Dashed and solid lines show the fitting curves based on exchange interaction and multipole models, respectively)

非常接近。因此，可以判定 Sm^{3+} 到 Eu^{3+} 间的能量传递行为的物理本质是交换相互作用。

2.4 Eu^{3+} 荧光猝灭的发光动力学解释

为了进一步解释在高 Sm^{3+} 掺杂浓度下 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 荧光的猝灭行为，对含不同浓度 Sm^{3+} 样品在 404 nm 激发下 615 nm 荧光衰减进行了测量，图 5 给出了单对数坐标系下的荧光衰减曲线。从图中可以看出，当 Sm^{3+} 的掺杂浓度较低时（小于 1 mol%）， Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级的荧光衰减均非常接近（单指数），这时 Sm^{3+} 主要充当能量传递的供体，受体 Eu^{3+} 接受 Sm^{3+} 传递来的能量，发光强度随着供体浓度的增加而增强，而荧光寿命即是其本征的寿命，不随 Sm^{3+} 掺杂浓度而变化。当 Sm^{3+} 的掺杂浓度较高时（高于 1 mol%）， Sm^{3+} 同时充当了受体，接受 Eu^{3+} 传递的能量，此时处于 $^5\text{D}_0$ 能级的 Eu^{3+} 充当能量传递供体，其荧光衰减曲线变快，但仍为单指数函数形式，说明 Eu^{3+} 到 Sm^{3+} 以能量扩散为主，此时 Eu^{3+} 的发光强度下降（如图 3c 插图所示）。

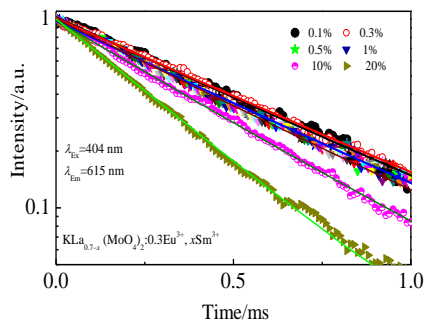


图 5 $\text{KLa}_{0.7-x}(\text{MoO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}, x\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉 615 nm 荧光衰减曲线

Fig.5 Fluorescence decay of 615 nm emission for $\text{KLa}_{0.7-x}(\text{MoO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}, x\text{Sm}^{3+}$ phosphors

3 结 论

1) 采用高温固相反应法成功合成了系列 $\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 共掺红色发射荧光粉。XRD 测量表明产物均为纯相，高浓度稀土离子的掺杂并未改变产物的晶体结构。

2) 采用荧光光谱分析发现了低 Sm^{3+} 掺杂浓度样品在 404 nm 激发下存在从 Sm^{3+} 到 Eu^{3+} 的有效能量传递，当 Sm^{3+} 浓度较高时， Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 产生了猝灭作用。

3) 采用电多极及交换相互作用模型对 404 nm 激发下 $\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 共掺 $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ 红色发射荧光粉的能量传递的物理机制进行了分析，确定了 Sm^{3+} 到 Eu^{3+} 能量传递为交换相互作用。

4) 采用荧光动力学测量证实了低 Sm^{3+} 掺杂浓度下 Eu^{3+} 的受体行为和高 Sm^{3+} 掺杂浓度下 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 荧光的猝灭行为。

参考文献 References

- [1] Wan Jing, Cheng Lihong, Sun Jiashi *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 496(1-2): 331
- [2] Tian Bining, Chen Baojiu, Tian Yue *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2012, 73(11): 1314
- [3] Zhang Shaoan, Hu Yihua, Chen Li *et al.* *Applied Physics A*[J], 2014, 115(3): 1073
- [4] James M Gee, Jeffrey Y Tsao, Jerry A Simmons. *Proceedings of the International Society for Optical Engineering*[J], 2004, 5187: 227
- [5] Zhang Jiahua(张家骅), Lü Wei(吕伟), Hao Zhendong(郝振东) *et al.* *Chinese Optics(中国光学)*[J], 2012(5): 203
- [6] Zhang Dingfei, Tang An, Yang Liu *et al.* *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2012, 19(11): 1036
- [7] Tian B, Chen B, Tian Y *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2013, 1(12): 2338
- [8] Wang Y, Lin C, Zheng H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2013, 559: 123
- [9] Zheng Y, Chen B, Zhong H *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94(6): 1766
- [10] Chamvers M D, Rousseve P A, Clarke D R. *Journal of luminescence*[J], 2009, 129(3): 263
- [11] Huang Shihua(黄世华). *The Principles and Methods of Laser Spectroscopy(激光光谱学原理和方法)*[M]. Changchun: Jilin University Press, 2001: 30
- [12] Dexter D L. *The Journal of Chemical Physics*[J], 1953, 21: 863

Energy Transfer in $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ Phosphors

Wu Zhongli^{1,2}, Zhang Yanqiu¹, Chen Baojiu¹

(1. Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

(2. Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: Red emitting phosphors $\text{KLa}_{0.7-x}(\text{MoO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{3+}, x\text{Sm}^{3+}$ were synthesized by a solid-state reaction. Analysis on XRD patterns confirms that all the obtained phosphors exhibit pure phase. The luminescence properties and energy transfer behavior were studied via fluorescence spectral measurements. When the Sm^{3+} concentration is lower, the emission intensities under 277 and 394 nm excitations almost do not change with Sm^{3+} concentration, but effective luminescent enhancement is discovered in the samples with lower Sm^{3+} concentrations by 404 nm. However, Sm^{3+} doping quenches the emission of Eu^{3+} when the Sm^{3+} doping concentration is higher. The electric multipole interaction and exchange interaction models were adopted to explore physical nature for the energy transfer mechanism, and the exchange interaction between Sm^{3+} and Eu^{3+} is confirmed to be the right mechanism. It is found from the fluorescence decays that Sm^{3+} is the donor when the Sm^{3+} concentration is lower, but the Sm^{3+} doping quenches the luminescence of Eu^{3+} when the Sm^{3+} concentration is higher.

Key words: red phosphors; photoluminescence; energy transfer

Corresponding author: Chen Baojiu, Ph. D., Professor, Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, P. R. China, Tel: 0086-411-84728909, E-mail: chenmbj@sohu.com