

CaWO₄ 中 Eu³⁺ 的长余辉发光

刘正伟 刘应亮* 袁定胜 张静娴 容建华 黄浪欢

(暨南大学化学系, 广州 510632)

关键词: 长余辉 钨酸钙 铕 热释光
分类号: O611.4 O614.33 O614.61

0 引言

作为一种绿色无污染材料, 长余辉发光材料的应用领域已经从最初的弱光照明、指示扩展到信息存储^[1,2]、高能射线探测^[3]等领域。自长余辉现象发现以来大量的长余辉发光材料已经合成, 其中蓝色和绿色长余辉发光材料已经进入实用阶段, 但红色长余辉发光材料研究进展仍较缓慢, 目前商品化的几乎全部是硫化物体系。文献报道的主要还有 Eu²⁺激活的铝酸锶^[4], Pr³⁺激活的碱土钛酸盐^[5], Eu³⁺激活的 Y₂O₃^[6]和 La₂O₃^[7]以及 Mn²⁺与 Eu²⁺共激活的 MgSiO₃^[8]。但这些材料离商品化还有一定距离。探求新型高效的红色长余辉发光材料仍是长余辉发光材料合成领域的重要工作之一。CaWO₄ 在 20 世纪中期曾作为一种重要的荧光材料, 具有稳定的化学物理性质, 我们合成了性质稳定的 Eu³⁺激活的 CaWO₄ 红色长余辉发光材料, 该材料在余辉单色性以及余辉时间方面与 Pr³⁺激活的 CaTiO₃ 很相似, 做进一步研究后有望得到实际应用。

1 实验部分

1.1 样品的合成

按物质的量之比 100:100:1 称取 CaCO₃(A.R.)、WO₃(A.R.)和 Eu₂O₃(99.999%), 研磨均匀后置于刚玉坩埚中, 先高温加热使 CaCO₃ 分解, 然后取出重新研磨均匀, 再于 1000 °C 灼烧 3 h 得白色晶体粉末。

1.2 样品的表征

MSAL XD-2 型 X 射线粉末衍射仪(CuK α 辐射,

$\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$, 工作电压 40 kV, 工作电流 20 mA, 扫描速度(2θ) $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$)测定样品晶体结构; 采用日立 F-4500 型荧光光谱仪检测样品的荧光光谱、磷光光谱、余辉光谱和余辉衰减曲线。北京核仪器厂 FJ-427A1 型微机热释光剂量仪测定样品的热释光光谱。

2 结果与讨论

2.1 CaWO₄:Eu 的 X 射线衍射谱

图 1 是 X 射线粉末衍射图。与标准卡片(卡号: 07-0210) 符合的很好, 证明产物为体心四方晶系 CaWO₄ 单相。计算其晶胞参数 $a=5.244\ \text{nm}$, $c=11.352\ \text{nm}$, 与标准卡晶胞参数 $a=5.242\ \text{nm}$, $c=11.370\ \text{nm}$ 相差很小。少量 Eu³⁺ 的掺入未引起基质结构的明显改变。

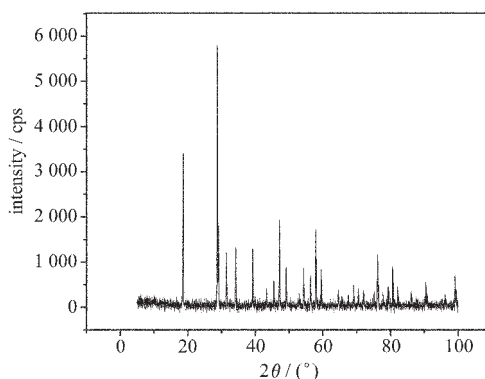


图 1 CaWO₄:Eu 的 X 射线衍射谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of CaWO₄:Eu

收稿日期:2004-04-12。收修改稿日期:2004-06-11。

国家自然科学基金资助项目(No.20171018), 广东省自然科学基金重点资助项目(No.013201, No.36706)。

* 通讯联系人。E-mail: tliuyl@jnu.edu.cn

第一作者: 刘正伟, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 环境材料与纳米材料。

2.2 光谱分析

图 2 是 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 的荧光激发发射光谱,从图 2(b)可以看出,在 254 nm 紫外激发下基质在 420 nm 左右有宽带发射。为了确证 Eu^{3+} 在该宽带范围内没有特征发射,我们测定了其磷光光谱。由于 CaWO_4 的磷光寿命非常短,在磷光光谱中观察不到它的发射光谱, Eu^{3+} 的发射光谱(如图 3 所示)属于 $^5D_0-^7F_J$ ($J=0,1,2,3,4$) 跃迁发射,未见 $^5D_1-^7F_J$ ($J=0,1,2,3,4$) 的发射。614 nm 附近的尖峰发射是 Eu^{3+} 的 $^5D_0-^7F_2$ 跃迁产生的。图 2(a) 200~300 nm 之间的宽带吸收是 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移带引起,300~500 nm 之间的尖峰是 Eu^{3+} 的 $f-f$ 特征吸收。

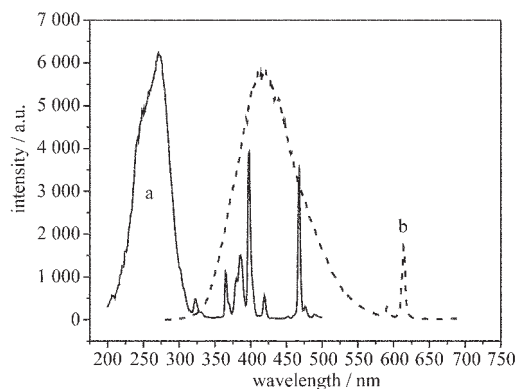


图 2 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 的荧光激发发射光谱

Fig.2 Excitation and emission spectra of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$

(a) excitation spectra at 614 nm

(b) emission spectra at 254 nm

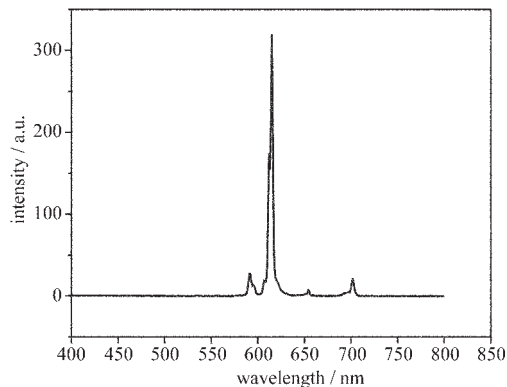


图 3 254 nm 激发的磷光发射光谱

Fig.3 Phosphorescence spectrum at 254 nm

图 4 是余辉光谱,从图可以看出,余辉峰也是由 Eu^{3+} 的 $^5D_0-^7F_J$ ($J=0,1,2,3,4$) 跃迁发射产生,主峰在 614 nm 左右。未见基质的发射峰,余辉单色比较好。

2.3 余辉衰减曲线分析

图 5 是余辉衰减曲线。对余辉衰减曲线进行拟

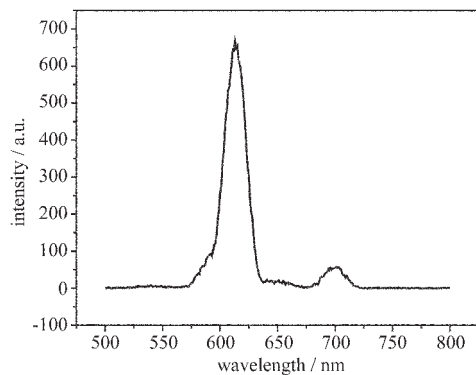


图 4 余辉光谱

Fig.4 Afterglow spectrum

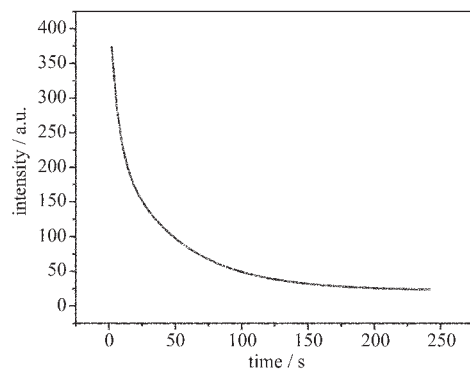


图 5 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 的余辉衰减曲线

Fig.5 Decay curve of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$

合得公式: $I = I_0 t^{-0.7124}$ 。 I_0 为初始亮度。拟合精度 $R = 0.9708$ 。从公式可以看出余辉强度与时间成指数关系。

2.4 热释光谱分析

图 6 是热释光谱图。经高斯分布解析后得到 5 个热释峰。分别位于 64 °C, 118 °C, 192 °C, 251 °C 和 298 °C。利用 McKeever 提供的公式^[9]计算每个热释峰的对应陷阱深度:

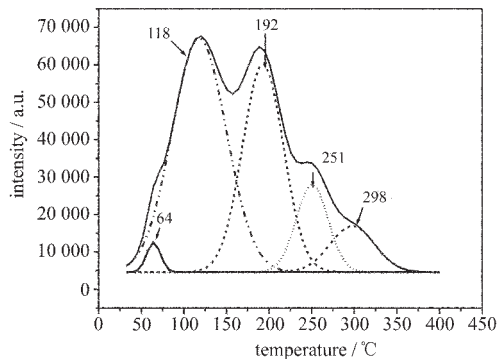


图 6 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ 的热释光谱

Fig.6 Thermoluminescence spectra of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$

陷阱深度公式: $E = (ckT_m^2/\omega) - 2kT_m$

$$\omega = T_2 - T_1; c = 2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42);$$

$\mu_g = (T_2 - T_m)/(T_2 - T_1)$; T_m, T_1, T_2 分别代表热释光曲线的峰温与其半高处的温度。计算结果见表 1。

表 1 陷阱参数

Table 1 Parameters of Traps

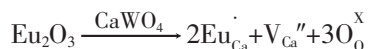
$T_m / ^\circ\text{C}$	E / eV
64	1.64
118	0.52
192	1.14
251	1.66
298	1.47

从计算结果看, 118 °C 处的热释峰的陷阱深度比较适合产生长余辉发光, 其他四个热释峰的陷阱能级都太深, 常温下陷阱中的电子很难逃逸出来, 不利于长余辉的产生。因此, 我们认为长余辉发光主要是由热释峰在 118 °C 处的陷阱引起的。

2.5 发光机理

依据 Chukova 等^[10]对 CdWO₄:Sm³⁺的研究和 Huang 等^[11]对 PbWO₄:La³⁺的研究, 我们对 Eu³⁺在 CaWO₄ 中可能占据的格位提出以下两点假设:

第一, Eu³⁺取代 Ca²⁺, 发生如下反应:



Eu³⁺和 Ca²⁺离子半径比较接近, 且电荷仅相差 1 个, 所以 Eu³⁺比较容易进入 Ca²⁺离子的格位, 产生陷阱。

第二, Eu³⁺取代 W⁶⁺。Eu³⁺和 W⁶⁺相差 3 个电荷, 产生的 3 个负电荷能部分的被相邻的氧空位补偿 2 个正电荷, 或 3 个氧空位补偿 2 个 Eu³⁺取代 W⁶⁺产生的 6 个负电荷。这种取代将引起数量很大的缺陷^[10]。实验得到的热释光谱图在 400 °C 范围内就具有 5 个明显的热释峰, 与上述分析的情况一致。虽然这种取代的概率比较小, 但由于这种排列将对 Eu³⁺产生很强烈的作用, 使得电偶极跃迁禁阻被解除的可能性增加^[10], 从而增强发光效率。

基于以上两种可能性, 我们推测 CaWO₄:Eu 中的余辉发光可能是由两种类型的缺陷导致的: Eu³⁺

取代 Ca²⁺离子产生的空位缺陷和 Eu³⁺取代 W⁶⁺产生的复杂缺陷。从热释峰的复杂程度看, 余辉主要是由第二类缺陷引起的。

3 结 论

(1) 合成了新型红色长余辉发光材料 CaWO₄:Eu。余辉发光是由 Eu³⁺的 ⁵D₀-⁷F_J(J=0, 1, 2, 3, 4) 跃迁发射引起的。

(2) 计算了 CaWO₄:Eu 的陷阱能级深度, 提出了陷阱的可能来源。Eu³⁺取代 Ca²⁺形成的陷阱和 Eu³⁺取代 W⁶⁺形成的复杂陷阱。其中后者可能是产生余辉的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Qiu J., Miura K., Inouye H. et al. *J. Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **73**, 1763.
- [2] SU Qiang(苏 锵), LI Cheng-Yu(李成宇), LU Yu-Hua(吕玉华) *CN:02117958*, **2002**-12-13.
- [3] Kowatari M., Koyama D., Satoh Y. et al. *J. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **2002**, **480**, 431.
- [4] LI Jin(李 进), YUAN Liang-Jie(袁良杰), SUN Ju-Tang(孙聚堂) et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Chinese J. Rare Earth)*, **2002**, **20**(6), 597.
- [5] Dill P. T., Boutinaud P., Mahiou R. et al. *J. Phys. Stat. Sol. (a)*, **1997**, **160**(1), 255.
- [6] Murazaki Y., Arak K., Ichinomiya K. *Rare Earths Jpn.*, **1999**, **35**, 41.
- [7] SONG Chun-Yan(宋春燕), LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(1), 90.
- [8] Wang Xiaojun, Jia Dongdong, Yen W. M. *J. Lumin.*, **2003**, **102&103**, 34.
- [9] McKeever S. W. S., Translated by CAI Gan-Gang(蔡干纲), WU Fang(吴 方) *Solid Thermoluminescence(固体热释光)*, Beijing: Atomic Energy Press, **1993**, p96.
- [10] Chukova O., Nedilko S., Moroz Z., Pashkovskiy M. *J. Lumin.*, **2003**, **102&103**, 498.
- [11] Huang Y. L., Zhu W. L., Feng X. Q., Man Z. Y. *J. Solid State Chem.*, **2003**, **172**, 188.

Long-lasting Phosphorescence in Eu^{3+} -doped CaWO_4

LIU Zheng-Wei LIU Ying-Liang* YUAN Ding-Sheng
ZHANG Jing-Xian RONG Jian-Hua HUANG Lang-Huang
(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Eu^{3+} activated CaWO_4 was prepared by high temperature solid state reaction technique. Red afterglow was observed for in the $\text{CaWO}_4\text{:Eu}$ after exciting with 254 nm light due to Eu^{3+} transition from 5D_0 to 7F_J ($J=0, 1, 2, 3, 4$). By the calculation of the thermoluminescence spectrum of $\text{CaWO}_4\text{:Eu}$, we conclude that there were two types of trap centers: V_{Ca}'' was formed by substitution of Ca^{2+} by Eu^{3+} and complex traps were produced because of substitution of W^{6+} by Eu^{3+} .

Keywords: afterglow calcium tungstate europium thermoluminescence