

橙红色荧光粉 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Bi}_y\text{SiO}_3$ 的制备及其发光性能

吴锦绣^{*,1,2} 李 梅^{1,2} 柳召刚^{1,2} 胡艳宏^{1,2} 王觅堂^{1,2}

(¹ 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

(² 内蒙古自治区高校稀土现代冶金新技术与应用重点实验室, 包头 014010)

摘要: 以 Sm^{3+} 作为激活剂, Bi^{3+} 作为辅助激活剂, 采用水热法合成 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Bi}_y\text{SiO}_3$ 前驱体, 然后在 1 100 °C 焙烧得到系列橙红色荧光粉。用 X-射线衍射仪、扫描电镜和荧光分光光度计和傅里叶变换红外光谱等手段对样品的组成、结构和形貌及其发光性质进行分析和表征。分析结果表明: 产物都为三斜晶系结构的 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Bi}_y\text{SiO}_3$ 和四方结构的方石英 SiO_2 共熔体。在 405 nm 近紫外光激发下, 产物的发射光谱由 3 个峰组成, 发射峰值位于 566、606 和 650 nm 处, 分别归属于 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ ($J=5, 7, 9$) 跃迁。产物的激发光谱在 405 nm 有很强的发射带, 与近紫外 LED 芯片匹配。随着 Sm^{3+} 掺量的增加, 样品发光强度先增强后减弱, 当 Sm^{3+} 的物质的量分数为 3% 时发光强度达到最大, 浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用。当 Bi^{3+} 的物质的量分数在 0.3%~1.5% 时, 对产物 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3$ 的荧光强度起敏化作用。 Sm^{3+} 和 Bi^{3+} 的最佳物质的量分数分别为 3% 和 0.5%。

关键词: 荧光粉; 硅酸盐; 水热法; Sm^{3+} ; Bi^{3+}

中图分类号: O614.33*7; O614.53*2; O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)03-0452-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.083

Preparation and Luminescence Properties of Reddish-Orange Phosphors of $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Bi}_y\text{SiO}_3$

WU Jin-Xiu^{*,1,2} LI Mei^{1,2} LIU Zhao-Gang^{1,2} HU Yan-Hong^{1,2} WANG Mi-Tang^{1,2}

(¹ College of Materials and metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

(² Key Laboratory of Inner Mongolia Autonomous University on new technologies of Modern Metallurgy
and Application of Rare Earth, Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

Abstract: The series Sm^{3+} as activator and Bi^{3+} as auxiliary activator precursor $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Bi}_y\text{SiO}_3$ were synthesized by hydrothermal synthesis. After calcined at 1 100 °C the precursors became series of orange-reddish emitting phosphors. The phase structure, morphology and luminescent properties of the as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope and fluorescence spectrophotometer respectively. The results indicate that samples was an eutectic mixture which contain triclinic CaSiO_3 and cristobalite SiO_2 . The emission spectra of $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Bi}_y\text{SiO}_3$ phosphors exhibit three main peaks at 566, 606, 650 nm assigned to the $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ ($J=5, 7, 9$) transitions of Sm^{3+} under 405 nm excited radiation. The excitation spectra of $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Bi}_y\text{SiO}_3$ phosphors reveal intensive excitation bands at 405 nm, which match with near-UV LED chips. The luminescence intensity firstly increases with increasing of Sm^{3+} concentration, and then decreases. The emission reaches the maximum intensity at Sm^{3+} doped amount of 3% mole fraction, and the concentration quenching mechanism is the electric dipole-electric dipole interaction. When the amount is 0.3%~1.5% mole fraction, Bi^{3+} have sensitized effect on the luminescence intensity of $\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3$. So the optimum mole fraction of Sm^{3+} and Bi^{3+} were 3% and 0.5%, respectively.

Key words: phosphors; metasilicate; hydrothermal synthesis; Sm^{3+} ; Bi^{3+}

收稿日期: 2014-07-21。收修改稿日期: 2014-12-23。

国家杰出青年基金(No.51045216); 内蒙古高校基金(No.NJZY13134)和内蒙古科技大学青年创新基金(No.81111509)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wujinxiu888@126.com; 会员登记号:。

稀土离子在固体材料中的发光自从被人们认识以来,一直受到研究者的重视和研究。红光既是夜间显示和室内装潢的重要颜色,也是绿色植物光合作用的主要来源^[1-5]。目前市场上的红色荧光粉多为 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ ^[6-7]等,而硫化物和硫氧化物热稳定性较差,在高温下易分解。因此,寻找新型高效稳定的红色荧光粉材料引起人们广泛关注。近年来报道的红色荧光粉主要集中在稀土钐离子作为激活剂^[8-15]。稀土离子钐具有丰富的激发能级,即 $f-f$ 跃迁,最有效的激发波长是 404 nm,正好为人眼不可见的近紫外区。硅酸盐化合物制备方法简单,高纯 SiO_2 原料廉价易得,以硅酸盐为基质的发光材料具有良好的化学稳定性和热稳定性,是一种性能优良的发光材料。

本文以 Sm^{3+} 作为激活剂, Bi^{3+} 为辅助激活剂,硅酸盐作为基质研究新型橙红色荧光粉。首先采用水热法合成一系列发光材料 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Bi}_y\text{SiO}_3$ 前驱体,然后再焙烧得到目标产物,研究 Sm^{3+} 的浓度淬灭机理及其 Sm^{3+} 和 Bi^{3+} 共存对发光性能的影响。本课题为开发利用稀土钐资源在发光领域的应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂和原料

CaCO_3 、硅酸、氢氧化钠(AR,天津市北联精细化学品开发有限公司), Bi_2O_3 (纯度>99.9%, Alfa-Aesar)、 Sm_2O_3 (纯度>99.99%, 包头稀土研究院), 无水乙醇和浓硝酸(AR, 国药集团化学试剂有限公司), 实验用水全为纯净水(自制)。

1.2 样品的制备

采用水热法合成一系列的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{SiO}_3$ 和 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Bi}_y\text{SiO}_3$ 前驱体。按照合成需要的化学计量比称取一定量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 及其 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合均匀,然后缓慢逐滴加入到 Na_2SiO_3 溶液中,用 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 HNO_3 调节 $\text{pH}=8$, 在磁力加热搅拌器下搅拌 10 min, 转移到 100 mL 的高压反应釜中,填充度为 80 mL,放入干燥箱中,设置温度 $T=100\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 36 h。常温离心分离和洗涤得前驱体,然后将此前驱体置于刚玉坩埚内,放入马弗炉内,焙烧温度 $1\text{ }100\text{ }^\circ\text{C}$,在空气气氛中焙烧 3 h,随炉冷却后得到最终产物。

1.3 样品的表征

样品的晶体结构采用德国 ADVANCE 公司的 Bruker D8 全自动 X 射线粉末衍射仪,操作条件为

36 V, 电流为 20 mA, 扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 步长为 $0.02^\circ(2\theta)$, 辐射源为 $\lambda=0.154\text{ }18\text{ nm}$ 的 Cu 靶 $K\alpha$ 射线;样品的形貌和成分采用的是荷兰飞利浦的 QUANTA 400 扫描电镜;室温下样品的激发光谱和发射光谱采用的是日本日立 F-4600 荧光分光光度计检测,采用 150 W 氙灯作为激发源,样品测量的激发和发射狭缝均设为 5.0 nm, 扫描速度为 $240\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 光电倍增管检测器工作电压设为 600 V;傅里叶变换红外光谱仪是美国 BROKER 的 ALPHA A, 采用 KBr 压片法测定;产物的量子效率用英国的 HORIBA Fluoromax-4 设备测试。所有样品都在室温下测试。

2 结果与讨论

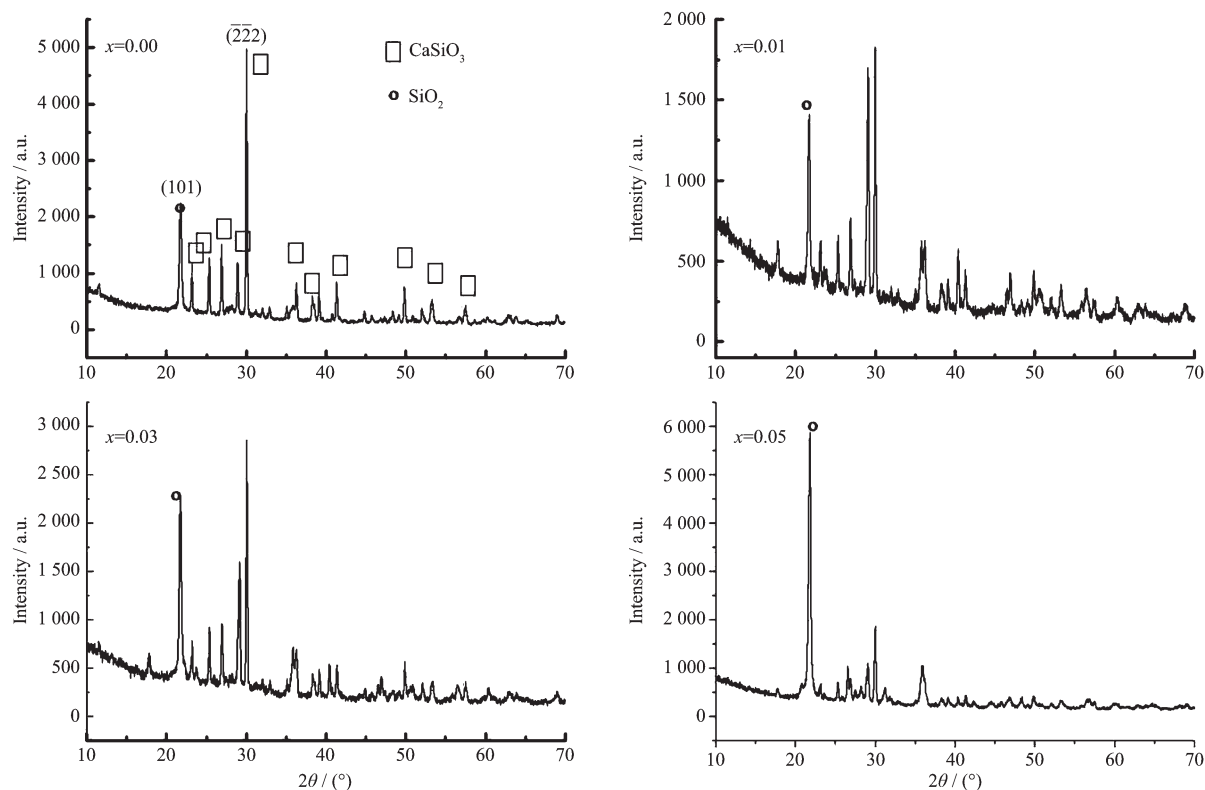
2.1 CaSiO_3 掺杂不同 Sm^{3+} 含量的研究

2.1.1 XRD 的分析

从图 1 中可以看出,所制得产物成分都一样,但衍射峰的强弱有差异。所得到产物的衍射峰都在 2θ 为 $23^\circ(220)$, $25^\circ(\bar{2}20)$, $26^\circ(\bar{1}30)$, $28^\circ(\bar{1}\bar{3}1)$, $30^\circ(\bar{2}\bar{2}2)$ 和 $36^\circ(400)$ 处,与标准卡片(PDF#42-0550)相吻合,为三斜晶系结构的 CaSiO_3 。 2θ 在 $21.984^\circ(101)$ 处出现强衍射峰,分析可知与标准卡片(PDF#39-1425)相一致;为四方结构的方石英 SiO_2 。从以上分析可知产物为两相的共熔体,即 $\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_3\text{:Sm}_x$ 和方石英 SiO_2 共存。由于 Sm^{3+} 的量比较少,且 $\text{Sm}^{3+}(0.096\text{ nm})$ 离子半径与 $\text{Ca}^{2+}(0.098\text{ nm})$ 的离子半径相近,容易占据 Ca^{2+} 的格位进入 CaSiO_3 基质中,故对 CaSiO_3 的晶体结构几乎没有影响。 SiO_2 的衍射峰随 Sm^{3+} 的加入而增强,说明其在样品中的结晶度增加,而三斜晶系的目标产物 $\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_3\text{:Sm}_x$ 的衍射峰随 Sm^{3+} 的加入而减弱,说明目标产物的结晶度减小,这是由于三价的钐离子取代二价的钙离子引起的晶格缺陷所致。

2.1.2 SEM 和 EDS

图 2 所示 SEM 图像表明样品为块状的不规则颗粒,团聚行为比较严重。钐离子掺杂少量时,形貌基本相同;当 Sm^{3+} 的物质的量分数为 3% 时,颗粒比较均匀,尺寸为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$,形貌呈现蜂窝状;当 Sm^{3+} 的物质的量分数为 5% 时,晶粒呈现粘结的片层状。各个区域都比较均匀,边界不太清楚,烧结成一片,没有看到 SiO_2 ,说明产物是 $\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_3\text{:Sm}_x$ 和 SiO_2 两相的共熔体。为了进一步确定粉末的元素组成,对样品进行能谱分析,结果如图 2 EDS(A、B、C、D)所示,所制产物由 O、Si、Ca 和 Sm 元素组成。

图 1 样品 $\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_3:\text{Sm}_x$ 的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of $\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_3:\text{Sm}_x$

2.1.3 红外光谱

结果如图 3 所示, $3\,439$ 和 $1\,638\text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰分别是 -OH 基团伸缩振动和 H-O-H 链之间的弯曲振动引起的, 与游离水(毛细孔水和表面吸附水)及结构水有关。 $1\,089\text{ cm}^{-1}$ 附近是 Si-O-Si 键的伸缩振动峰^[16-17]; 477 cm^{-1} 附近是 Si-O 的弯曲振动峰; 901 cm^{-1} 附近是 Ca-O 键的伸缩振动峰; 在 799 和 644 cm^{-1} 附近出现 Si-O 键的面内弯曲振动峰, 并且这些峰的强度都随钐含量的增加而减小, 进一步说明 Sm^{3+} 取代 Ca^{2+} 的格位进入 CaSiO_3 基质中, 与 XRD 分析的结果相一致。

2.1.4 荧光光谱

图 4 分别为稀土硅酸盐在掺杂不同 Sm^{3+} 含量的条件下的发射光谱图和激发光谱图。可以看出, 产物在 405 nm 激发时, 由于 Sm^{3+} 中 $4f$ 壳层电子之间 $f-f$ 跃迁, 都出现了 3 个主要的荧光发射峰^[11,18], 位于 566 nm 处发射峰对应于 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 跃迁; 位于 606 nm 处发射峰对应于 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 跃迁; 位于 650 nm 处发射峰对应于 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁; 是 Sm^{3+} 的特征发射峰。其中位于 606 nm 处发射峰强度最大, 且在 606 和 650 nm 处的发射峰都分裂为相邻两部分, 这

是由于晶体场的缘故。由于光谱的复合结果是样品发橙红色光。各发射峰的强度随 Sm^{3+} 物质的量分数的增加先增大后减小, 即发生浓度猝灭现象。当 Sm^{3+} 的物质的量分数为 3%, 所有发射峰的强度最大, 并在 606 nm 处的发射峰的分裂现象消失。可知 CaSiO_3 基质中最佳 Sm^{3+} 的物质的量分数为 3% (样品 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_3\text{SiO}_3$), 主发射峰位于 606 nm , 样品呈现橙红色发射。

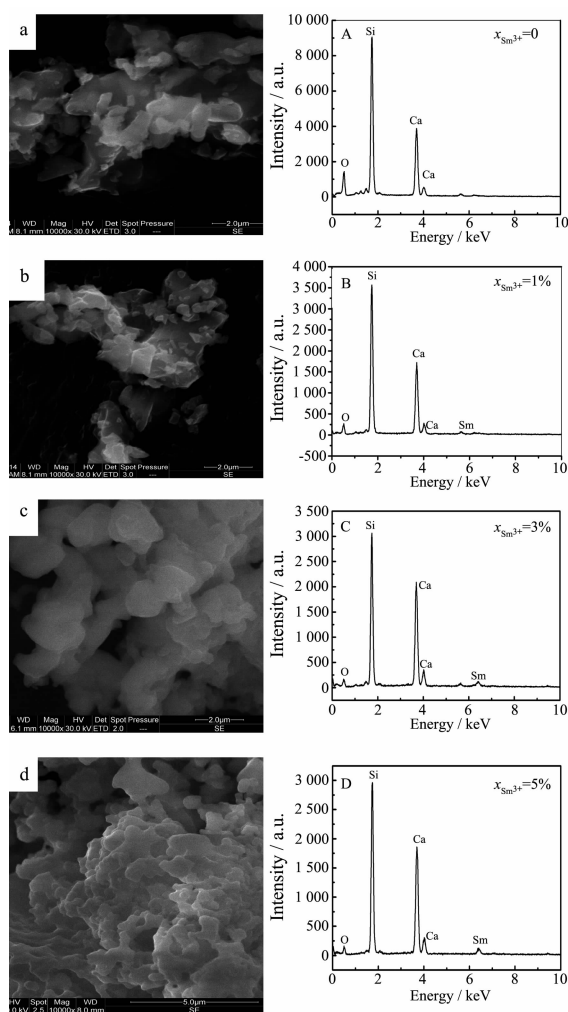
从图 4 可以看出, 在 $\lambda_{\text{em}}=606\text{ nm}$ 监测下激发出现 6 个激发能带峰, 即在 363 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{D}_{3/2}$)、 377 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$)、 405 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$)、 420 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$)、 465 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$)、 482 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) 处, 归属于 Sm^{3+} 的内层电子间的 $f-f$ 特征跃迁吸收^[11,18], 其最强吸收峰位于 405 nm 。可知该类产物的激发光谱覆盖了 $360\sim 500\text{ nm}$ 很宽的区域。

2.1.5 浓度猝灭机理的探讨

根据 Dexter 理论^[19-20], 非导电性无机材料中激活剂离子的浓度猝灭机理属于电多极相互作用, 发光强度 I 与激活剂浓度 x 之间遵循如下关系:

$$I/x \propto (\beta x^{s/3})^{-1} \quad \text{或} \quad \lg(I/x) = C - (s/3)\lg x$$

其中式中的 x 为激活剂浓度, I 为样品的发光强度,



(a) CaSiO_3 ; (b) $\text{Ca}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{SiO}_3$; (c) $\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3$;
(d) $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{SiO}_3$

图2 $\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_3:\text{Sm}_x$ 的SEM和EDS图谱

Fig.2 SEM image (a, b, c, d) and EDS (A, B, C, D) of $\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_3:\text{Sm}_x$

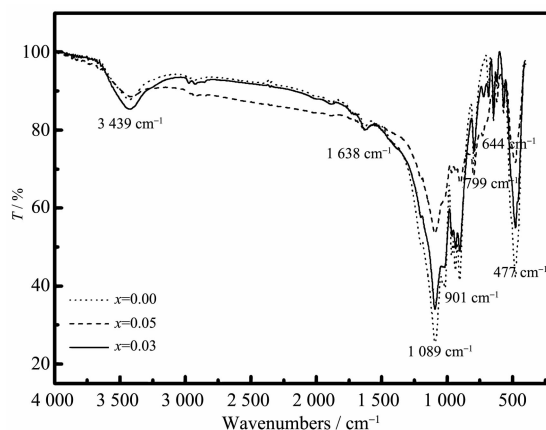


图3 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{SiO}_3$ 的IR光谱图

Fig.3 FTIR spectra of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{SiO}_3$ samples

β 是常数, s 为电多级相互作用的指数。以 $\lg x$ 为横坐标, $\lg(I/x)$ 为纵坐标做图, 得到一条直线, 斜率为 $-s/3$, 当 $s=6$ 时, 代表电偶极-电偶极, $s=8$ 为电偶极-电四极, $s=10$ 为电四极-电四极相互作用^[20]。

图5为 Sm^{3+} 的物质的量分数大于最佳浓度 ($x=3.0\%$) 时 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系图, I 为发射峰 (566, 606 和 653 nm) 强度。利用 Origin7.5 软件对图5中的实验点进行线性拟合, 得出3条几乎平行的直线, 3个发射峰的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 基本都呈线性关系 (相关系数分别为 0.999 49, 0.998 32, 1), 斜率分别为 -2.008, -2.426 4, -1.957 11, 基本都接近 2, 由此斜率可求出 s 值为 6, 因此在 CaSiO_3 基质中 Sm^{3+} 中心的浓度猝灭主要是由电偶极-电偶极相互作用引起的。

2.2 Bi^{3+} 对 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3$ 的影响

2.2.1 XRD 分析

从图6中可以看出, 所制得样品的成分都一样, 与图1的衍射峰位相同, 但衍射峰的强弱有差

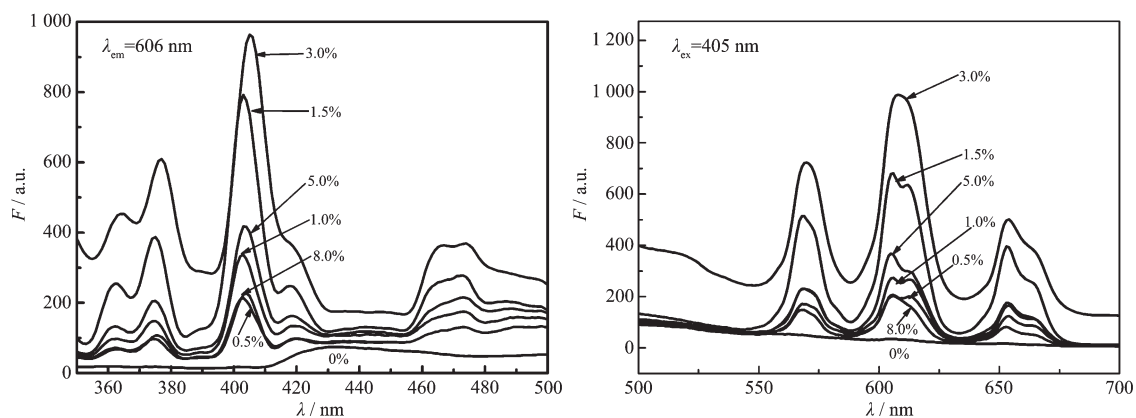
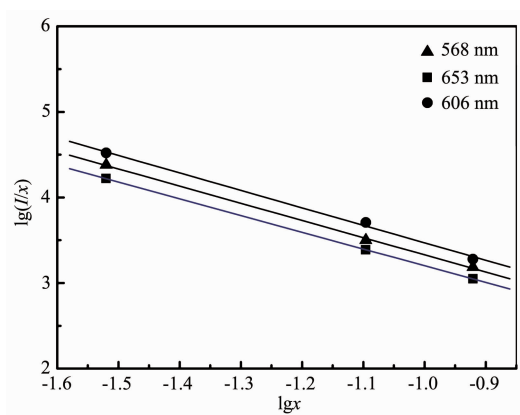
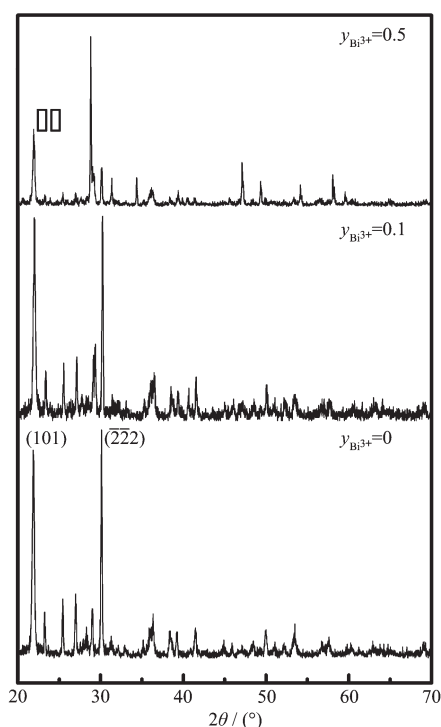


图4 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{SiO}_3$ 样品的发射光谱和激发光谱

Fig.4 Excitation spectrum and Emission spectrum of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{SiO}_3$

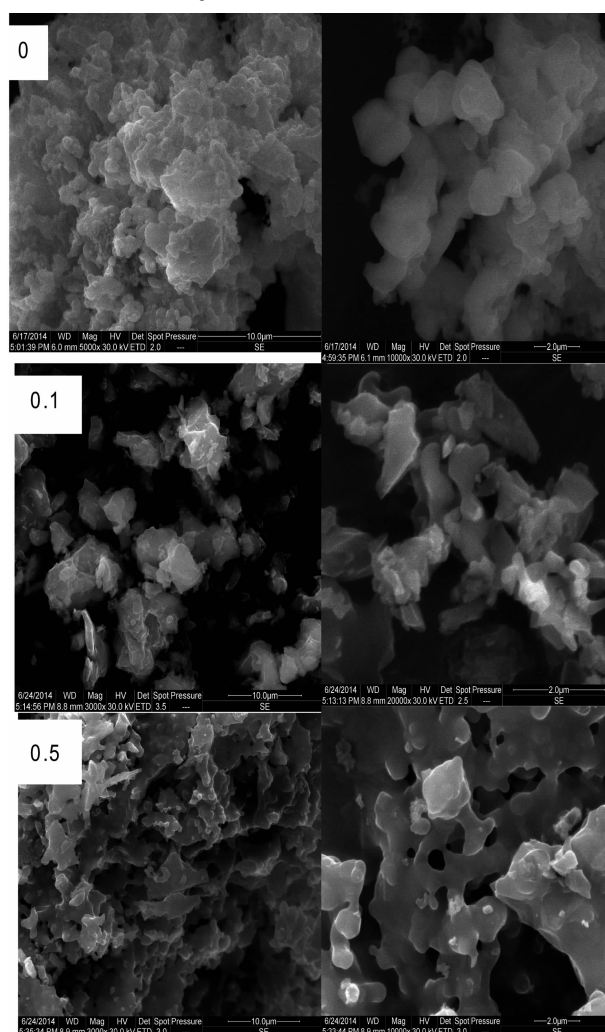
图 5 产物 $\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_3:\text{Sm}_x$ 的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系Fig.5 Relationship between $\lg(I/x)$ and $\lg x$ of $\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_3:\text{Sm}_x$ 图 6 样品 $\text{Ca}_{0.97-y}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3:\text{Bi}_y$ 的 XRDFig.6 XRD patterns of $\text{Ca}_{0.97-y}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3:\text{Bi}_y$

异。所得到产物的衍射峰都与标准卡片(PDF#42-0550)相吻合,为三斜晶系结构的 CaSiO_3 。2 θ 在 21.984° (101)处出现强衍射峰,与标准卡片(PDF#39-1425)相一致;为四方结构的方石英 SiO_2 。从以上分析可知掺杂少量的 Bi^{3+} ,产物仍是 $\text{Ca}_{0.97-y}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3:\text{Bi}_y$ 和方石英 SiO_2 的两相共熔体。当 Bi^{3+} 的物质的量分数为 0.5% 时,衍射峰减弱,说明产物的结晶度减小,这可能是由于三价的铋离子取代二价的钙离子引起的晶格缺陷所致。 Bi^{3+} (0.117 nm) 离子半径与 Ca^{2+} 的离子半径有差异,所以只有少量的 Bi^{3+} 容易占

据 Ca^{2+} 的格位进入 CaSiO_3 基质中,故对 CaSiO_3 的晶体结构也没有影响。掺杂量过大时,有玻璃态出现。

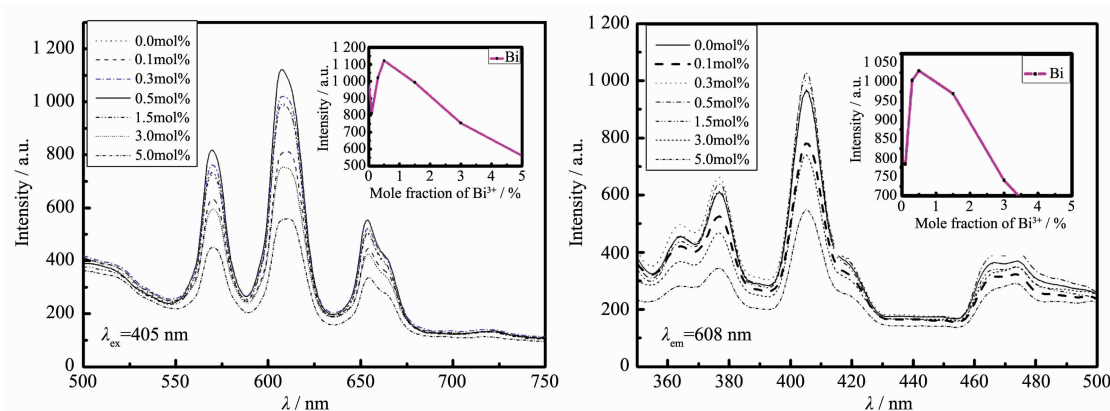
2.2.2 SEM 分析

图 7 所示 SEM 图像表明样品加入少量的 Bi^{3+} ,形貌基本没变,都为块状的不规则颗粒,团聚行为比较严重,但表面都比较光滑。当 Bi^{3+} 的物质的量分数为 0.5% 时,形貌呈现片层的蜂窝状,颗粒间的边界模糊,几乎连成一片,表面光滑和透明。这可能是产物在 1100°C 焙烧出现玻璃化现象(非晶态出现),即有液相出现,明显有玻璃晶界面^[21],这与 XRD 分析的结果相吻合。

图 7 $\text{Ca}_{0.97-y}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3:\text{Bi}_y$ 的 SEM($y=0.0, 0.1, 0.5$)Fig.7 SEM image of $\text{Ca}_{0.97-y}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3:\text{Bi}_y$ ($y=0.0, 0.1, 0.5$)

2.2.3 荧光光谱的研究

图 8 分别表示在掺杂 Sm^{3+} 的物质的量分数为 3% 时,再掺杂不同物质的量分数的 Bi^{3+} 所得到产物的发射光谱图和激发光谱图。从图 8 可以看出,发光材料在 $\lambda_{\text{ex}}=405\text{ nm}$ 激发下,分别在 570 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$

图8 样品 $\text{Ca}_{1-0.03-y}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 的发射光谱和激发光谱Fig.8 Excitation spectrum and emission spectrum of $\text{Ca}_{1-0.03-y}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3:\text{Bi}^{3+}$

$^6\text{H}_{5/2}$)、608 nm($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$)、654 nm($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$)处出现3个发射峰,与图4相比这3个特征发射峰都向长波方向移动2~4 nm,但峰型基本不变。随着 Bi^{3+} 含量增加,3个最高发射峰先增强后降低。当 Bi^{3+} 的物质的量分数为0.3%~1.5%时,对样品 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3$ 的荧光起到敏化作用,当 Bi^{3+} 的物质的量分数为大于3%时,对样品 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3$ 的荧光起到猝灭作用。从图8可以看出, Bi^{3+} 的物质的量分数为0.5%,敏化作用最强,其608 nm处的发射峰的强度由987 ($\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3$)增加到1208。可见 Bi^{3+} 的最佳物质的量分数为0.5%。

Bi^{3+} 属于具有 $6s^2$ 电子构型的类汞离子,其吸收和发射来自于 $6s^2$ 与 $6s6p$ 两种电子组态之间的跃迁,在紫外区和近紫外区有着宽且强的吸收^[22-23]。产物激发光谱中原来位于377 nm和最大激发峰405 nm处强度也明显增大,这可能是由 Bi^{3+} 的 $^1s_0 \rightarrow ^3p_1$ 的电荷转移引起的。当 Bi^{3+} 的物质的量分数大于3%时,产物的荧光强度迅速减弱。这是由于样品中存在着有效的能量转移过程: $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 的电荷转移,即 Bi^{3+} 在能量转移过程中起着媒介作用, Bi^{3+} 吸收的能量向 Sm^{3+} 传递, Sm^{3+} 进行敏化,增强了 Sm^{3+} 的发射;而过高的 Bi^{3+} 含量会导致发光强度减弱。其原因可能是由于 Bi^{3+} 的半径比 Ca^{2+} 的半径大($r_{\text{Bi}^{3+}}=0.117$ nm, $r_{\text{Ca}^{2+}}=0.098$ nm),当掺杂量过大时, Bi^{3+} 取代 Ca^{2+} 变得困难,没有参加反应的 Bi^{3+} 减弱了发光强度,同时浓度过高也出现玻璃态产物,可能会引起浓度猝灭。

2.2.4 量子效率的研究

样品吸收的光子数除以发射的光子数即为荧光量子效率。一种好的荧光粉应具备充分吸收激发

态能量且尽可能高效转化为发射光的特点。换言之,荧光粉的量子效率应最大化。本文最佳产物 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3$ 的量子效率为9.75,而当 Bi^{3+} 的物质的量分数为0.3%时量子效率为1.39,物质的量分数为0.5%时量子效率为1.02。可见随着 Bi^{3+} 的加入和含量增加, $\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3$ 的量子效率逐渐减少。因此该产物不易作为LED用荧光粉的候选材料,但可以在转光农膜等领域得到应用。

3 结论

本文采用水热法合成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{SiO}_3$ 和 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Bi}_y\text{SiO}_3$ 前驱体,然后在1100℃焙烧得到目标产物。用XRD、扫描电镜和荧光光谱仪和傅里叶变换红外光谱等手段对样品的组成、结构和形貌及其发光性质进行分析和表征。讨论相结构、形貌和 Sm^{3+} 和 Bi^{3+} 掺杂浓度对材料发光性能的影响和规律。XRD分析结果表明:产物都为三斜晶系结构的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{SiO}_3$ 或 $\text{Ca}_{0.97-y}\text{Sm}_{0.03}\text{Bi}_y\text{SiO}_3$ 和四方结构的方石英 SiO_2 共熔体。扫描电镜表明:掺杂 Sm^{3+} 的物质的量分数为3%,样品形貌比较均匀,尺寸为1~2 μm,形貌呈现蜂窝状。荧光光谱仪分析表明样品在 $\lambda_{\text{ex}}=405$ nm激发下,都出现3个不同的发射峰,分别位于566 nm($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$)、606 nm($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$)、650 nm($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$)。当 Sm^{3+} 掺杂的物质的量分数大于3%,出现浓度猝灭现象,主要是由电偶极-电偶极相互作用引起的。 Bi^{3+} 的加入没有改变产物的结构和形貌,但影响其发光性能。 Bi^{3+} 的物质的量分数为0.3%~1.5%时,对产物 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3$ 的荧光强度起敏化作用。 Sm^{3+} 和 Bi^{3+} 的最佳的物质的量分数分别为3%和0.5%。最佳产物 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{SiO}_3$ 的量子效率为9.75

和 $\text{Ca}_{0.967}\text{Sm}_{0.03}\text{Bi}_{0.003}\text{SiO}_3$ 的量子产率为 1.39, 该产物可以在转光农膜等领域得到应用。

参考文献:

- [1] GUO Rui(郭锐), TANG Song-Ling(汤松龄), CHENG Bao-Chang(程抱昌), et al. *Mater. Rev. A* (材料导报 A:综述篇), **2013**, **27**(8):1-7
- [2] Sung H Ch, Anoop G, Dong W S, et al. *J. Rare Earth*, **2012**, **30**(3):205-209
- [3] ZHANG Xin-Min(张新民), WU Hao(吴昊), CENG He-Ping(曾和平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2007**, **23**(5):933-936
- [4] Kang F W, Hu Y H, Wu H Y, et al. *J. Lumin.*, **2012**, **132**:887-894
- [5] Wang L S, Wang Y H. *J. Lumin.*, **2011**, **131**(7):1479-1481
- [6] Kawahara Y, Petrykin V, Ichihara T, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**:6303-6307
- [7] Thirumalai J, Jagannathan R, Trivedi D C. *J. Lumin.*, **2007**, **26**:353-358
- [8] Wang X X, Xian Y L, Wang G, et al. *Opt. Mater.*, **2007**, **30**(4):521-526
- [9] Li H Y, Yang H K, Moon B K. *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, **159**(3):J61-J66
- [10] Qian X H, Pu X P, Zhang D F, et al. *J. Lumin.*, **2011**, **131**(8):1692-1695
- [11] HE Dong-Li(何冬丽), LÜ Shu-Cheng(吕树臣), QU Xiu-Rong(曲秀荣), et al. *Chinese J. Lumin.* (发光学报), **2013**, **34**(2):171-177
- [12] Yu H, Gao G M, Kong L, et al. *J. Rare Earth*, **2011**, **29**(5):431-435
- [13] Yang B Z, Yang Z P, Liu Y F, et al. *Ceram Int.*, **2012**, **38**(6):4895-4900
- [14] Dong G Y, Ma H X, Liu Y F, et al. *Opt. Commun.*, **2012**, **285**(20):4097-4101
- [15] Dou X H, Zhao W R, Song E H, et al. *Spectrochim. Acta A*, **2011**, **78**(2):821-825
- [16] Liu G X, Hong G Y, Sun D X. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **278**:133-138
- [17] GUANG Shan-Yi(光善仪), ZHANG Chao(张超), XU Hong-Yao(徐洪耀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2007**, **23**(6):999-1004
- [18] YANG Zhi-Ping(杨志平), LIANG Xiao-Shuang(梁晓双), ZHAO Yin-Hong(赵引红), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.* (硅酸盐学报), **2014**, **42**(3):330-334
- [19] Dexter D I, Jnmes H S. *Chem. Phys.*, **1954**, **22**(6):1063-1070
- [20] YANG Zhi-Ping(杨志平), ZHOU Dong-Zhan(周东站), MA Shu-Yuan(马淑媛), et al. *Chinese J. Lumin.* (发光学报), **2011**, **32**(8):26-31
- [21] WANG Xue-Ying(王雪影). *Thesis for the Master's Degree, Dalian University of Industry* (大连工业大学硕士学位论文), **2008**.
- [22] SHI Peng-Tu(石鹏途), CHENG Yi-Min(成益民), XIONG Xiao-Su(熊小甦), et al. *Chinese Rare Earths* (稀土), **2010**, **31**(6):12-16
- [23] SONG Jia-Qin(宋家庆), HUANG Zhu-Po(黄竹颇). *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **1992**, **13**(8):1022-1025