

焙烧温度和掺杂浓度对 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ 发光性能的影响

吴锦绣^{*,1,2,3} 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)

(³ 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室,
省部共建国家重点实验室培养基地, 包头 014010)

摘要: 采用水热法制备了不同 Sm^{3+} 掺杂量和不同焙烧温度的 $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 系列荧光粉。用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM and EDS)、荧光分光光度计(FL)、傅里叶变换红外光谱仪(FIR)和 HORIBA Fluoromax-4 仪等手段对样品的组成、结构、形貌、发光性质和量子效率进行分析和表征。分析结果表明: 所得产物都为白钨矿结构。在 405 nm 近紫外光激发下, 产物的发射光谱都有 3 个主发射峰组成, 分别位于 566、606 和 650 nm 处, 归属于 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{J/2}$ ($J=5, 7, 9$) 跃迁。随着 Sm^{3+} 的物质的量分数的增加, 样品发光强度先增强后减弱, 当 Sm^{3+} 的物质的量分数为 1% 时发光强度达到最高。对实验数据进行分析确定了钐离子间的能量传递类型为离子交换作用; 并计算了能量传递的临界距离为 2.46 nm。

关键词: $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$; 水热法; 光致发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)01-0034-09

DOI: 10.11862/CJIC.2016.018

Effects of Doped Concentration and Calcination Temperature on Luminescence Properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ Phosphors

WU Jin-Xiu^{*,1,2,3} 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)

(³ Inner Mongolia Key Laboratory for Utilization of Bayan Obo Multi-Metallic Resources, Elected State Key Laboratory, Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

Abstract: The $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ phosphors with different doping concentrations and different sintered temperatures were synthesized by hydrothermal method. The phase structure, morphology, luminescent properties and quantum efficiency of the as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope, fluorescence spectrophotometer respectively and Fluoromax-4. The results showed that all the phases were indexed to scheelite structure. The emission spectra of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ phosphors exhibit three main peaks assigned to the $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{J/2}$ ($J=5, 7, 9$) transitions of Sm^{3+} under 405 nm excited radiation, the dominating emission peaks at 566, 606, 650 nm. The luminescence intensity firstly increases with increasing of Sm^{3+} mole fraction, and then decreases. Experiments show that the best Sm^{3+} doping concentration is 1%. The energy transfer type between Sm^{3+} ions was determined to be the exchange interaction and the critical energy transfer distance (D_0) was calculated to be 2.46 nm.

Keywords: $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$; hydrothermal method; photoluminescence

收稿日期: 2015-04-22。收修改稿日期: 2015-11-10。

国家杰出青年基金(No.51045216)、内蒙古高校基金(No.NJZY13134)资助项目和内蒙古科技大学青年孵化平台资助。

*通信联系人。E-mail: wujinxiu888@126.com

0 引言

钨酸盐是典型的自激活发光材料,其本征发光谱带很宽,几乎占据可见光区域的大部分,并且发光光谱十分稳定。钨酸盐可以由某些杂质激活,这些杂质被掺入钨酸盐点阵中之后,可使其具有特殊性质的发光。目前 CaWO_4 已被广泛应用于医疗器械、X-射线增感屏、光纤设备、激光等领域^[1-2]。稀土离子掺杂的发光材料也被广泛应用于固态激光器、光纤放大器、显示器、照明设备、生物传感器等领域^[3-5],因此稀土掺杂的钨酸盐体系备受研究者的关注。

在众多稀土离子中,研究比较多的是三价 Eu^{3+} ^[6-8]。 Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 基质能够获得色纯度较高的红光,高杨等^[9]和孟庆裕等^[10]分别通过微乳液法和共沉淀法制备了 Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 红色荧光粉。刘运等^[11]首次用水热法合成中空球形的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 。稀土 Sm^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁吸收峰位同样也位于近紫外区和蓝光区,并能够将吸收的能量转化为红光发射。 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 共掺杂的 CaWO_4 红色荧光粉也有学者研究^[12-13],该类荧光粉体系中引入 Sm^{3+} 可以拓宽激发光谱至 400 nm 左右,还可以增强其红光发射强度。孟庆裕等^[14]用沉淀法制备了 $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉,并研究其发光性质及其能量传递机理;Tian 等^[15]用 PVP 作为模板剂,合成纺锤形的 $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉,并研究其发光性能和机理。Yu 等^[16]用固相法合成新型橙红色 $\text{Ba}_2\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉。

不同的制备方法和条件会直接影响发光材料的微观形貌、颗粒尺寸和光致发光性能^[17],从而应用。大量研究表明,传统制备钨酸盐的高温固相法存在合成温度高、烧结时间长(1 100~1 200 °C 烧结数小时)、能耗大、荧光粉颗粒形貌差、粒度分布不均匀等缺点。近年来采用水热法制备无机纳米材料成为研究的热点。

本文用水热法制备了 Sm^{3+} 掺杂的 CaWO_4 材料前驱体,系统的研究了焙烧温度对产物的晶体结构和微观形貌的影响及其发光性能;重点研究了 Sm^{3+} 含量对产物 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ 的光学性质的影响。分析了 Sm^{3+} 的浓度猝灭机理和钷离子间的能量传递机理;并计算了能量传递的临界距离为 2.46 nm;同时监测最佳产物的发光量子效率和色坐标。本课题的研究为开发利用稀土钷资源在发光领域的应用提供理论依据,同时为寻找性能优良的钨酸盐基发光材料具有一定的学术和应用意义。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

CaCl_2 和 Na_2WO_4 (AR,天津市北联精细化学品开发有限公司), Sm_2O_3 (纯度大于 99.99%,包头稀土研究院),无水乙醇、浓硝酸和浓盐酸(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 $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ 和 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ (Sm^{3+} 的物质的量分数:0.6%、1.0%、2.0%、5.0%、8.0%)前驱体。按照合成需要的化学计量比称取一定量的 CaCl_2 和 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合均匀,然后缓慢逐滴加入到 Na_2WO_4 溶液中,产生白色沉淀,用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值为 7.5,在磁力加热搅拌器下搅拌 10 min,然后转移到 100 mL 的高压反应釜的聚四氟乙烯中,填充度为 80 mL,放入鼓风干燥箱中,设置水热温度为 200 °C、水热时间为 36 h、阳离子与阴离子的物质的量配比为 1:2(水热条件是通过正交试验优化得到)。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,设置焙烧温度(700~1 000 °C),在空气气氛中焙烧 3 h,随炉冷却后得到最终产物。

1.3 样品的表征和性能测试

用德国的 D8 ADVANCE X-射线粉末衍射仪进行物相分析,采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$),实施样品的晶型和纯度及其相的鉴定,设定收集角度为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;用荷兰飞利浦的 QUANTA 400 扫描电镜观测样品的晶体尺寸和形貌并确定产物的粒径大小和分布;并测定能谱确定产物的组成元素;采用日本的 F-4600 荧光分光光度计测定样品的激发和发射光谱,测试条件为激发和发射狭缝都为 5 nm,电压为 400 V;傅里叶变换红外光谱仪是美国 BROKER 的 ALPHA,采用 KBr 压片法测定;产物的量子效率和色坐标用英国的 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 焙烧温度的研究

2.1.1 产物的结构分析

图 1 为前驱体(200 °C 水热合成)和分别在 700、800、900、1 000 °C 焙烧得到最终产物的 XRD 图。其 X 射线衍射峰位置与体心四方晶系 CaWO_4 标准卡片(PDF#41-1431)XRD 图完全一致,标准卡

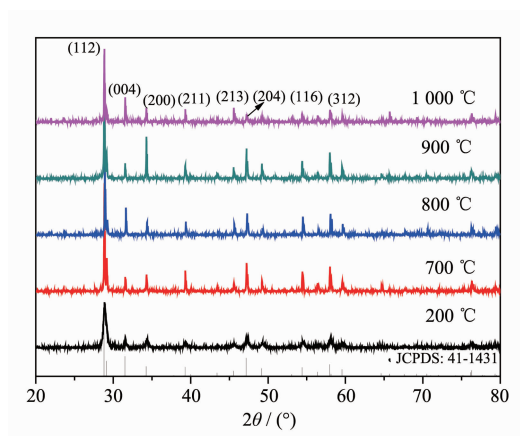


图 1 $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ 在不同焙烧温度下的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ at different sintered temperatures

片的晶胞参数为 $a=b=52.4\text{ nm}$, $c=113.7\text{ nm}$ 。产物没有出现其它峰,说明无论是前驱体还是最终产物都是纯相白钨矿结构。在产物晶格中 1 个 Sm^{3+} 取代 1 个 Ca^{2+} 产生了电荷不平衡。由于原材料选用 Na_2WO_4 , 所以反应体系中有大量的 Na^+ , 因而由 1 个 Sm^{3+} 和 1 个 Na^+ 取代 2 个 Ca^{2+} 使产物晶格电荷平衡, 这是个自发过程。虽然掺杂了 2% 的 Sm^{3+} , 但对 CaWO_4 晶体结构并未引起变化, 只是峰位向大角度略微偏移, 说明 Sm^{3+} 和 Na^+ 没有进入到晶格间隙中, 而是以替代 Ca^{2+} 的形式存在于晶格结构中。这是由于 Sm^{3+} 的物质的量比较少, 且 Sm^{3+} (0.096 nm) 和 Na^+

(0.102 nm) 离子半径与 Ca^{2+} (0.098 nm) 的离子半径相近, 容易占据 Ca^{2+} 的格位进入 CaWO_4 基质中, 故对 CaWO_4 的晶体结构几乎没有影响。图中 200 °C 为水热合成的前驱体, 其衍射峰比较宽, 说明产物的颗粒尺寸接近微纳米颗粒。随着焙烧温度的增加, 产物的衍射峰宽度变窄, 强度升高。焙烧温度为 900 °C 时, 在 (112)、(200)、(204)、(116) 和 (312) 这 5 个主要特征衍射峰达到最强, 这说明焙烧温度 900 °C 的产物结晶性能最好, 当温度进一步升高时, 由图中曲线 1000 °C 可知, (004) 和 (213) 晶面增强, 而其它衍射峰的强度却减少, 这可能是由于焙烧温度过高容易使晶体长大, 甚至部分产物的晶格将发生畸变。

2.1.2 产物微观形貌的分析

从图 2 可知, 水热法合成的前驱体颗粒为球形, 表面比较疏松, 粒径为 1 μm 左右, 颗粒分散均匀。通过 700 °C 焙烧后, 产物为不规则多边形, 表面比较致密, 粒径为 0.5~1 μm , 颗粒分散不均匀, 出现团聚现象。这可能是由于产物在 700 °C 焙烧时, 产物变致密, 从而使该温度焙烧后的产物的粒径比焙烧前小。从图 3 可知, 随着焙烧温度的升高, 产物颗粒由不规则向球形过渡, 粒径随着温度的逐渐升高而逐渐变大, 且分散均匀, 基本没有发生团聚。800 °C 焙烧后, 颗粒仍为不规则多边形, 粒径长到 3~4 μm ; 900 °C 焙烧后, 颗粒为类球形, 粒径长到 5~6 μm ; 1000 °C 焙烧后, 产物颗粒基本为球形和椭球形, 粒径基本变

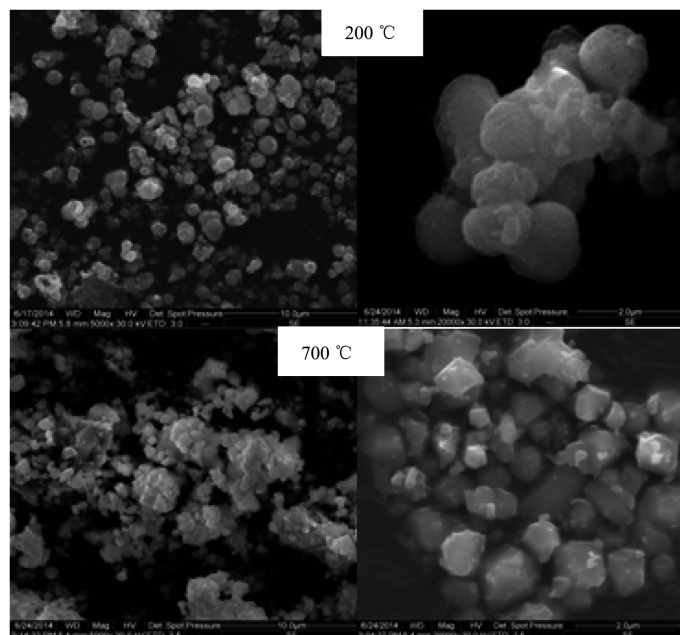
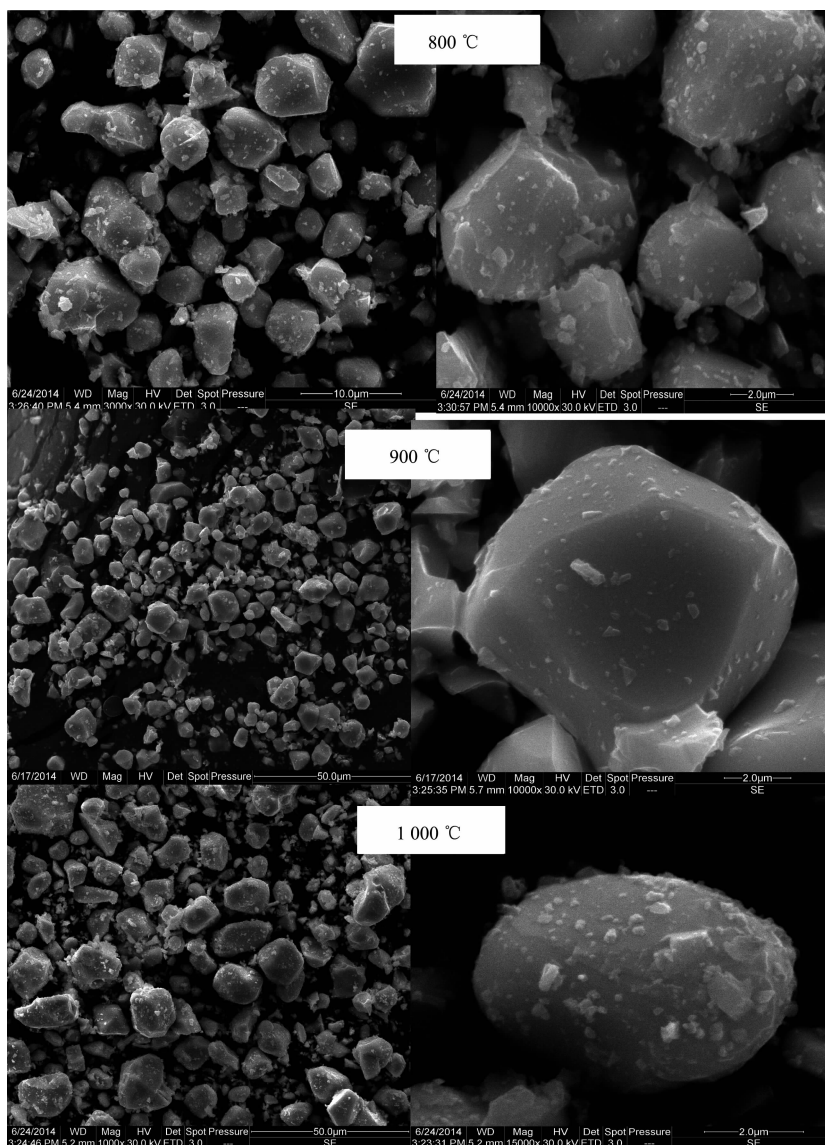


图 2 $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ 在焙烧前(200 °C)和焙烧后(700 °C)的扫描电镜图

Fig.2 SEM image of $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ at Sintering before(200 °C) and after sintering (700 °C)

图 3 $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ 在不同温度焙烧后的扫描电镜图Fig.3 SEM image of $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ at different sintered temperatures

化不大,仍为 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 。这可能是由于在焙烧过程中,随着温度的升高,粒径逐渐长大,并且表面越来越致密和圆滑,到 $900\ ^\circ\text{C}$,产物的粒径和形貌变化不大,趋于稳定状态。这与 XRD 分析的结果相吻合。从图 2 和图 3 可知,产物的形貌基本都为球形和类球形,可见产物的形貌具有遗传性。

2.1.3 红外光谱(IR)分析和能谱(EDS)

由图 4 可以看出,焙烧前后的样品的振动类型非常相似,在 $750\sim 850\ \text{cm}^{-1}$ 之间都有一强烈的吸收带,是 CaWO_4 中 W-O 键的伸缩振动峰。 $200\ ^\circ\text{C}$ 的红外光谱图中在 $3\ 430\sim 3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 630\sim 1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰是源于样品中残留或吸附溶剂水中的 -OH

的伸缩振动和弯曲振动^[18-19]。而在 $900\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后的样品这 2 个峰就不明显,这是因为高温处理后,样品的表面比较纯净,吸附水被蒸发除去。为了进一步确定产物的元素组成,对样品进行能谱分析,如图 5 所示,所制产物由 O、W、Ca、Na 和 Sm 5 种元素组成。可见红外光谱和能谱测定进一步证实产物为纯相的白钨矿,与 XRD 分析的结果相一致。

2.1.4 激发和发射光谱分析

图 6 为产物 $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ 在不同焙烧温度下的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=405\ \text{nm}$)和激发光谱图($\lambda_{\text{em}}=650\ \text{nm}$)。从图 6 可知,产物在 $405\ \text{nm}$ 激发时,由于 Sm^{3+} 中 $4f$ 壳层电子之间 $f-f$ 跃迁,都出现了 4 个荧光发射

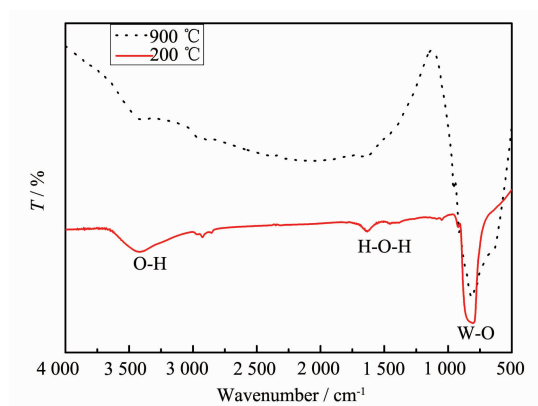


图 4 $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ 的焙烧前(200 °C)和焙烧后(900 °C)的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra of $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ samples before sintering (200 °C) and after sintering (900 °C)

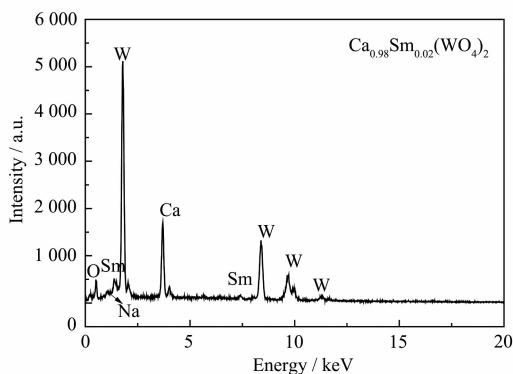


图 5 $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ 焙烧后(900 °C)能谱图

Fig.5 EDS of $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ after sintering (900 °C)

峰^[19-22], 位于 566 nm 处发射峰归属于 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ 跃迁; 位于 606 nm 处发射峰归属于 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 跃迁; 位于 650 nm 处发射峰归属于 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 跃迁; 位于 700~710 nm 处发射峰归属于 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ 跃迁, 这 4 个峰是 Sm^{3+} 的特征发射峰。其中位于 650 nm 处的发射峰强度最大, 且在 606 nm 处的发射峰都分裂

为相邻两部分, 这是由于产物的晶体场强度发生变化, 从而引起 Sm^{3+} 的能级发生劈裂的缘故。从图 6 可以看出: 不同焙烧温度的产物其发射峰的形状和位置基本一致, 最强峰都位于 650 nm 处, 其次是 568 nm, 因此产物为纯正红光。

前驱体的激发和发射光谱和焙烧后的最终产物的峰型和峰位基本一致, 但强度都比较弱。随着焙烧温度的增加, 产物的荧光强度逐渐增加, 当焙烧温度达到 900 °C 时, 荧光强度达到最大, 随着焙烧温度继续升高, 产物的荧光强度呈下降趋势。这是由于在 700 °C 时, 多晶的固相反应还没有完全, 只是部分形成了 Sm^{3+} 掺杂的 CaWO_4 , 没有很好的形成发光中心, 荧光强度较弱。当焙烧温度达到 900 °C 时, Sm^{3+} 掺杂的 CaWO_4 多晶形成的发光中心最多, 因此荧光强度最大。当焙烧温度继续上升时, 产物发光中心受到破坏, 因而降低了发光强度。从图 6 的激发光谱图 ($\lambda_{\text{em}}=650$ nm) 可以看出: 从 360 到 500 nm 之间有多处激发光谱, 即在 363 nm ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4H_{7/2}$)、377 nm ($^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$)、405 nm ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$)、420 nm ($^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$)、440 nm ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$)、465 nm ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) 和 482 nm ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) 处, 归属于 Sm^{3+} 的内层电子间的 $f-f$ 特征跃迁吸收^[19-22], 可知该类产物的激发光谱覆盖了 360~500 nm 很宽的区域。

从图 6 可以看出: 前驱体和不同焙烧温度的产物的激发峰的形状和位置基本一致, 其最强吸收峰都位于 405 nm, 且 900 °C 的产物激发峰最高。由以上分析可知: 900 °C 焙烧所得产物的结晶度高、球形和类球形的形貌稳定和均匀、发光性能较好, 所以制备 Sm^{3+} 掺杂的 CaWO_4 多晶的最佳焙烧温度为 900 °C。

3.2 Sm^{3+} 含量的分析

3.2.1 晶体结构和形貌

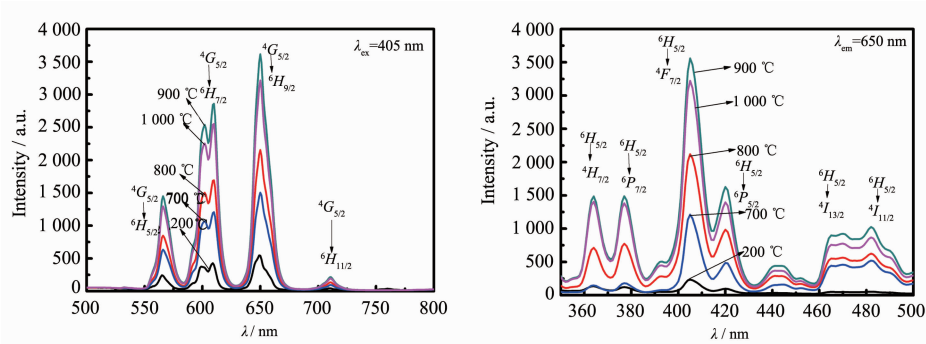
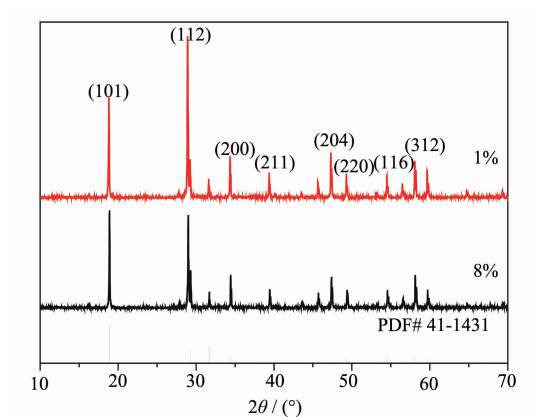
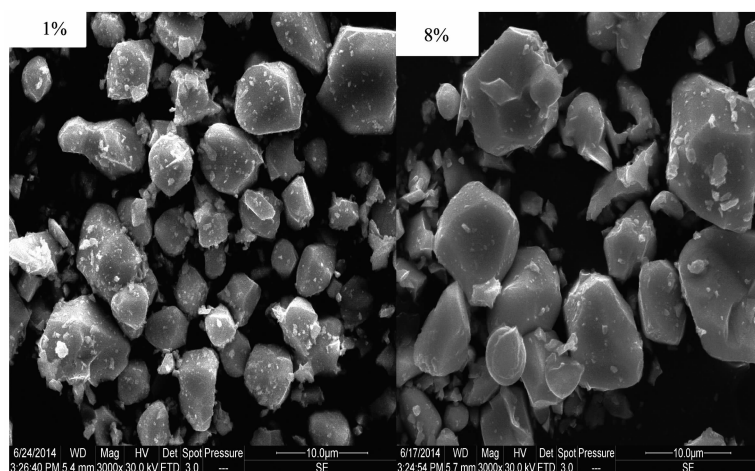


图 6 $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ 的发射和激发光谱图

Fig.6 Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=405$ nm) and excitation spectra ($\lambda_{\text{em}}=650$ nm) of $\text{Ca}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$

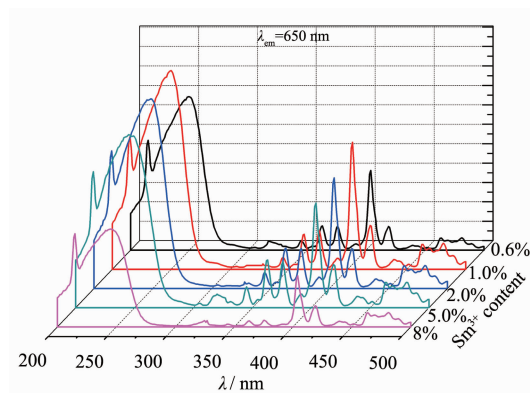
图 7 在 900 °C 焙烧 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ 样品的 XRD 图Fig.7 XRD patterns of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ samples synthesised in 900 °C图 8 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ 的扫描电镜图(Sm^{3+} 的物质的量分数为 1%和 8%)Fig.8 SEM patterns of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ (Sm^{3+} molar percentage 1% and 8%)

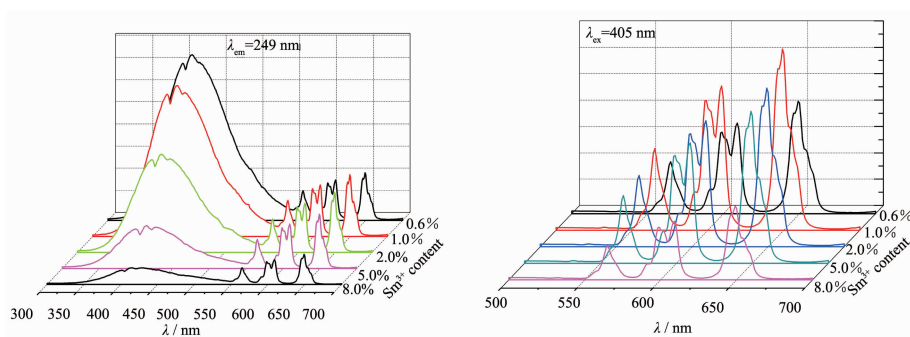
3.2.2 激发和发射光谱

图 9 为 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ (三价钐离子的物质的量分数为 0.6%、1.0%、2.0%、5.0%和 8.0%, 水热反应后, 焙烧 900 °C) 在 650 nm 监测下的激发光谱图, 由图 9 可知, 掺杂不同 Sm^{3+} 浓度的钨酸钙, 其发射峰的形状和位置基本一样, 都由两部分组成, 其一是在 200~280 nm 处所有样品均呈现一个较高的宽峰, 其最高峰位(249 nm)因掺杂浓度的差异而有所不同, 是属于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ 和 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 电荷迁移带叠加而成^[10,19,21]; 其二是从 320 nm 到 500 nm 有 7 个窄带, 这个范围内的线状激发峰来自于 Sm^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁, 从左到右依次为在 363 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{H}_{7/2}$)、377 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$)、405 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$)、420 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$)、440 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$)、465 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) 及其 482 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) 跃迁, 最强的 $4f-4f$ 激发峰位于 405 nm 处。由图 9 所示最强激

发峰是 Sm^{3+} 物质的量分数为 1% 时的样品。

图 10 为 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ 在 249 和 405 nm 激发下的发射光谱图。从图 10 中的 $\lambda_{\text{ex}}=249$ nm 发射光谱

图 9 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ 在 $\lambda_{\text{em}}=650$ nm 的激发光谱图Fig.9 Excitation spectra ($\lambda_{\text{em}}=650$ nm) of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$

图 10 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ 在 $\lambda_{\text{ex}}=249\text{ nm}$ 和 $\lambda_{\text{ex}}=405\text{ nm}$ 的发射光谱图Fig.10 Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=249\text{ nm}$ and $\lambda_{\text{ex}}=405\text{ nm}$) of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$

图可看出,在 350~550 nm 有一个宽带发射峰,为基质 CaWO_4 的自激发发射峰,即 $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{O}^2$ 电荷迁移态的发射。观察所有发射谱可以看到,随着 Sm^{3+} 掺杂浓度的增加, $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{O}^2$ 电荷迁移态的发光强度在逐渐减弱,而与图 9 的基质激发峰在 200~280 nm 的变化规律不一致,这主要是由于在 $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 样品中 WO_4^{2-} 将能量传递给 Sm^{3+} , 从而使 Sm^{3+} 的发射强度增强,而 WO_4^{2-} 自身的发射强度降低。在 500~700 nm 之间是 Sm^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁特征发射峰,分别位于 566、606 和 650 nm 处,分别归属于 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{J/2}$ ($J=5, 7, 9$) 跃迁。随着 Sm^{3+} 的物质的量分数的增加,样品发光强度先增强后减弱,当 Sm^{3+} 的物质的量分数为 1% 时发光强度达到最高,说明在 Sm^{3+} 含量为 1% 的产物中,基质的能量向 Sm^{3+} 传递的效率最高。图 10 中 $\lambda_{\text{ex}}=405\text{ nm}$ 激发的发射峰,同样都显示 3 个主要的发射峰,其中位于 650 nm 处发射峰强度最大;且在 606 nm 处的发射峰都分裂为相邻两部分; Sm^{3+} 的物质的量分数为 1% 时的样品发光强度达到最高。由以上分析可知 Sm^{3+} 掺杂浓度为 1% 时荧光强度最强。当掺杂物质的量分数高于 1% 时,随着 Sm^{3+} 浓度增加荧光强度逐渐减弱,发生了浓度猝灭现象。这是由于掺杂高浓度 Sm^{3+} 时, Sm^{3+} 之间的距离拉近,彼此之间有能量传递,降低了发光强度。在低浓度范围内增加 Sm^{3+} 的浓度, Sm^{3+} 提供的发光中心增多,因此荧光强度随 Sm^{3+} 浓度增强而增强。可见在本论文所研究的体系中 Sm^{3+} 猝灭浓度为 1%,即 Sm^{3+} 的最佳掺杂物质的量分数为 1%。

3.3 浓度猝灭机理和能量传递临界距离的探讨

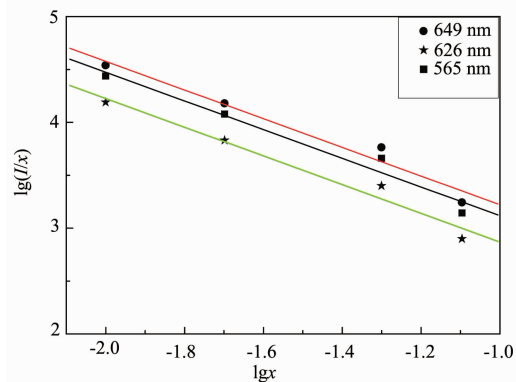
能量传递是稀土离子之间相当普遍的一种现象,主要是通过离子间的能级匹配来进行能量交换的物理过程。因为稀土离子有丰富的能级,尤其是在晶体中,由于晶体场的作用能级发生了劈裂,能级

匹配的机会也随之增多,就会出现稀土离子间的能量传递和浓度猝灭等现象。根据 Dexter 理论^[24-25],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:

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

式中 x 为激活剂浓度, I 为样品的发光强度, 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 $s/3$ 。若当 $s=3$ 时,代表离子间的交换作用;当 $s=6$ 时,代表电偶极-电偶极相互作用; $s=8$ 为电偶极-电四极相互作用; $s=10$ 为电四极-电四极相互作用^[26]。

图 11 为 Sm^{3+} 掺杂浓度大于最佳浓度 ($x=1.0\%$) 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 10 中的实验点进行线性拟合,得出 3 条平行线,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 0.982 9、0.985 5、0.983 3),斜率分别为 -1.356、-1.357、-1.356,基本都接近 1,由此斜率可求出 s 值为 3,因此在 CaWO_4 基质中 Sm^{3+} 中心的浓度猝灭主要是钐离子

图 11 产物 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ 的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系Fig.11 Relationship Between $\lg(I/x)$ and $\lg x$ of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$

间交换作用引起的。

能量传递的临界距离是指浓度猝灭发生时发光中心之间的平均距离。稀土离子间的能量传递主要有电多极相互作用和交换相互作用两大类型。稀土离子能量传递的临界距离可以表示为^[10]:

$$D_c = 2 \times \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi CN}}$$

上式中 V 是一个晶胞的体积, N 是一个晶胞中可被替位的阳离子的数目, C 是临界(猝灭)浓度。对于四方相 CaWO_4 晶体, $N=4$, $V=0.312\ 64\ \text{nm}^3$, Sm^{3+} 的猝灭浓度 $C=0.01$ 。代入公式中可以得出 $D_c=2.46\ \text{nm}$, 可见能量传递的临界距离为 $2.46\ \text{nm}$ 。

3.4 量子效率和色坐标的研究

发光材料辐射出的量子数与吸收的激发量子数之比称为量子效率。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 $\text{Ca}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{WO}_4$ 焙烧前的量子效率为 4.57, 色坐标 $x=0.571\ 58$, $y=0.427\ 8$ 。该样品经过 $900\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后量子效率提高到 18.24, 色坐标为 $x=0.592\ 69$, $y=0.406\ 58$ 。说明焙烧有利于该系列的荧光粉提高量子效率和色纯度。

4 结 论

本文采用水热法合成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{WO}_4$ 前驱体, 然后研究焙烧温度对发光性能的影响; 最后研究钐离子的物质的量分数对产物发光性能的影响。用 XRD、扫描电镜、荧光光谱仪和傅里叶变换红外光谱仪等手段对样品的组成、结构、形貌及其发光性质进行分析和表征。详细的讨论相结构、形貌和 Sm^{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: 产物晶型都为体心四方晶系的白钨矿结构。扫描电镜表明: 随着焙烧温度升高, 产物的颗粒尺寸逐渐增大, 到 $900\ ^\circ\text{C}$ 颗粒尺寸比较稳定, 直径为 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 的类球形形貌。荧光光谱仪分析表明样品在 $\lambda_{\text{ex}}=405\ \text{nm}$ 激发下, 都出现 3 个主要的发射峰, 分别位于 $566\ \text{nm}$ ($^4G_{5/2}\rightarrow^6H_{5/2}$)、 $606\ \text{nm}$ ($^4G_{5/2}\rightarrow^6H_{7/2}$)、 $650\ \text{nm}$ ($^4G_{5/2}\rightarrow^6H_{9/2}$)。 Sm^{3+} 的最佳掺杂物质的量分数为 1%, 当 Sm^{3+} 掺杂物质的量分数大于 1%, 出现浓度猝灭现象, 主要是由钐离子间的交换作用引起的, 能量传递的临界距离为 $2.46\ \text{nm}$ 。最佳产物 $\text{Ca}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{WO}_4$ 经过 $900\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后量子效率为 18.24, 色坐标为 $x=0.592\ 69$, $y=0.406\ 58$, 产物为红色发光。

参考文献:

- [1] GENG Xiu-Juan(耿秀娟), TIAN Yan-Wen(田彦文), CHEN Yong-Jie(陈永杰), et al. *J. Mater. Rev. A* (材料导报: 综述篇), **2010**, **24**(7):54-57
- [2] Lou X M, Chen D H. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**:1681-1684
- [3] Ryu J H, Bang S Y, Kim W S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2007**, **441**:146-151
- [4] FENG Xiao-Hui(冯晓辉), MENG Qin-Yu(孟庆裕), SUN Jiang-Ting(孙江亭), et al. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), **2011**, **60**(3):037806(9 pages)
- [5] XU Xu-Rong(徐叙熔), SU Mian-Zeng(苏勉曾). *Luminescence and Luminescent Materials* (发光学与发光材料), Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.
- [6] LIU Yan(刘艳), JIANG Ying-Ying(姜莹莹), LIU Gui-Xia(刘桂霞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, **29**(2):277-282
- [7] ZHOU Xian-Ju(周贤菊), CHEN Jia(陈加), YANG Xiao-Dong(杨小东). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**, **28**(5):932-936
- [8] Li H Y, Noh H M, Moon B K, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**, **52**:11210-11217
- [9] MENG Qin-Yu(孟庆裕), ZHANG Qi(张庆), LI Ming(李明), et al. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), **2012**, **61**(10):107804 (8 Pages)
- [10] GAO Yang(高杨), LV Qiang(吕强), WANG Yang(汪洋), et al. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), **2012**, **61**(7):077802(9Pages)
- [11] LIU Yun(刘运), WEN Shi-Yu(温时瑜), LI Jin-Yang(李晋阳), et al. *Chinese J. Lumin.* (发光学报), **2014**, **35**(10):1201-1204
- [12] Kang F G, Hun Y H, Wu H Y, et al. *J. Lumin.*, **2012**, **132**:887-894
- [13] Dabre K V, Dhoble S J. *J. Lumin.*, **2014**, **150**:55-58
- [14] BI Chang-Hong(毕长虹), MENG Qin-Yu(孟庆裕). *Acta Phys. Sin.* (物理学报), **2013**, **62**(19):197801(7 Pages)
- [15] Tian Y, Liu Y, Hua R N, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, **47**:59-62
- [16] Ruijin Y, Hyeon M N, Byung K M, et al. *J. Lumin.*, **2014**, **152**:133-137
- [17] ZHAI Yong-Qing(翟永清), LI Xuan(李璇), LI Jin-Hang(李金航), et al. *J. Synth. Cryst.* (人工晶体学报), **2014**, **43**(5):1061-1066
- [18] Wang W X, Yang P P, Gai Sh L, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2010**, **12**(6):2295-2305
- [19] Maheshwary B P, Singh R A. *New J. Chem.*, **2015**, **39**:4494-4507
- [20] Liu X, Qiao X S, Fan X P. *Solid State Sci.*, **2011**, **13**(3):579

- 583
- [21]WU Jin-Xiu (吴锦绣), LI Mei (李梅), LIU Zhang-Gang (柳召刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**,**31**(3):452-458
- [22]Yang Z P, Dong H Y, Liu P F, et al. *J. Rare Earths*, **2014**,**32**(5):404-408
- [23]Mo F W, Zhou L Y, Pang Q, et al. *J. Ceram. Int.*, **2012**(38): 6289-6294
- [24]Dexter D I, Jnmes H S. *Chem. Phys.*, **1954**,**22** (6):1063-1070
- [25]GUAN Lin(关丽), WEI Wei(魏伟), LIU Chao(刘超), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2013**,**41**(1):62-65
- [26]Du H Y, Sun J F, Xia Z G. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**,**156** (12):J361-J366