

CaWO₄:xEu³⁺,ySm³⁺,zLi⁺红色荧光粉的制备及光学性能

王林香^{1,2}

(¹新疆师范大学物电学院,乌鲁木齐 830054)

(²新疆师范大学矿物发光及其微结构重点实验室,乌鲁木齐 830054)

摘要: 采用微波固相法制备了 CaWO₄:xEu³⁺,ySm³⁺,zLi⁺红色荧光粉。测量样品的 XRD 图、激发谱、发射谱及发光衰减曲线,研究并分析了 Eu³⁺、Sm³⁺、Li⁺的掺杂浓度,对样品微结构、光致发光特性、能量传递及能级寿命的影响。结果表明,Eu³⁺、Sm³⁺、Li⁺掺杂并未引起合成粉体改变晶相,仍为 CaWO₄ 单一四方晶系结构。Eu³⁺、Sm³⁺共掺样品中,Sm³⁺掺杂为 3%时,Sm³⁺对 Eu³⁺的能量传递最有效。Li⁺掺杂起到了助熔剂和敏化剂的作用,使样品发光更强。在 394 nm 激发下,与 CaWO₄:3%Eu³⁺样品比较,3%Eu³⁺、3%Sm³⁺共掺 CaWO₄ 及 3%Eu³⁺、3%Sm³⁺、1%Li⁺共掺 CaWO₄ 样品的发光分别增强 2 倍及 2.4 倍。同一激发波长下,单掺 Eu³⁺样品寿命最短,Sm³⁺、Eu³⁺共掺样品随 Sm³⁺浓度增加,寿命先减小后增加,且掺杂了 Li⁺的样品比不掺 Li⁺的样品 ⁵D₀ 能级寿命有所增加。

关键词: 微波固相法; CaWO₄:xEu³⁺,ySm³⁺,zLi⁺; 能量传递; 发光强度; 能级寿命

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)10-1741-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.213

Preparation and Luminescence Properties of CaWO₄:xEu³⁺, ySm³⁺, zLi⁺ Red Phosphors

WANG Lin-Xiang^{1,2}

(¹College of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

(²Key Laboratory of Novel Luminescent Materials and Nanostructures, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

Abstract: CaWO₄:xEu³⁺, ySm³⁺, zLi⁺ red phosphors were prepared by the microwave solid state method. The XRD was used to analyze the microstructures of samples. The excitation spectra, emission spectra and luminescence decay curves of the samples were measured. The influences of the concentration of Sm³⁺, Eu³⁺, Li⁺ on the microstructure, luminescence properties, energy transfer, fluorescence decay and energy level lifetime for synthesized samples were researched. The results show that the doping of Eu³⁺, Sm³⁺ or Li⁺ can not cause the change of the crystalline phase of the synthesized powders, which is still single tetragonal structure of CaWO₄. For Eu³⁺ and Sm³⁺ co-doped samples, when the doping concentration of Sm³⁺ was 3%, and the energy transfer from Sm³⁺ to Eu³⁺ was the most effective. The doped Li⁺ acted as a flux and sensitizer, which improved the luminescent intensity of the sample. At the excitation wavelength 394 nm, compared with Eu³⁺ single doped CaWO₄, the luminescence of 3%Eu³⁺, 3%Sm³⁺ co-doped CaWO₄ and 3%Eu³⁺, 3%Sm³⁺, 1%Li⁺ co-doped CaWO₄ increased by 2 times and 2.4 times respectively. At the same excitation wavelength, Eu³⁺ single doped samples had the shortest lifetime. With the increase of Sm³⁺ concentration, the lifetime of Eu³⁺, Sm³⁺ co-doped samples first decreased and then increased. The ⁵D₀ energy level lifetime of the sample doped with Li⁺ increased compared the sample without Li⁺.

Keywords: microwave solid state method; CaWO₄:xEu³⁺, ySm³⁺, zLi⁺; energy transfer; luminescence intensity; energy level lifetime

收稿日期: 2017-03-28。收修改稿日期: 2017-05-15。

新疆维吾尔自治区自然科学基金(No.2017D01A60), 新疆普通高校教育厅级新疆矿物发光重点实验室招标课题(No.KWFG1601, KWFG1606)资助项目。

E-mail: wanglinxiang23@126.com, Tel: 15899253855

0 引言

作为第四代照明光源白光 LED,其三基色中的红色荧光粉发光效率较低,引起白光的显色指数低、色温偏高,导致其应用受到了一定的限制,因此制备一种性能稳定、发光效率高的红色荧光粉意义重大^[1-8]。稀土 Eu^{3+} 的特征发射峰是典型的红光发射,结合耐辐射、化学性质稳定、价格便宜、成本低的钨酸钙基质,可获得性能稳定、发光效率高、近紫外及蓝光有效激发的白光 LED 用红色荧光粉。所以,许多研究者开展了对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光材料的研究。梁等^[9-10]分别用共沉淀法和微乳液法制备了 $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 粉体,讨论了制备工艺、温度和掺杂离子及浓度对粉体的发光性能的影响。姜等^[11]用共沉淀法制备出纳米级的 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光粉,研究了基质和 Eu^{3+} 离子间的能量传递。Du 课题组^[12]考虑到稀土掺杂 CaWO_4 与介孔基质有助于提高材料发光性能,合成了 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{SBA-15}$ 复合材料,研究了材料的比表面积、 Eu^{3+} 掺杂浓度及介孔对合成材料发光的影响。Li 小组^[13]研究了 CaWO_4 基质中 Sm^{3+} 掺杂对 Eu^{3+} 发光的影响。郝等^[14-16]发现在 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中加入少量的 Li^+ 或 Sm^{3+} ,样品发光明显增强,然而对于制备 $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+},\text{ySm}^{3+},\text{zLi}^+$ 红色荧光粉材料,关于不同浓度 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 的能量传递、荧光衰减及能级寿命的影响,以及 $\text{Sm}^{3+},\text{Li}^+$ 掺杂对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发光强度及能级寿命的影响,其研究报道相对较少,所以本工作使用微波固相法制备了 $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+},\text{ySm}^{3+},\text{zLi}^+$ 红色荧光粉,分析了不同浓度的 Sm^{3+} 与 Eu^{3+} 之间的能量传递,讨论了不同激发波长下 $\text{Sm}^{3+},\text{Li}^+$ 掺杂对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发光性质、荧光衰减及能级寿命的影响。

1 实验部分

用微波固相法制备 $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+},\text{ySm}^{3+},\text{zLi}^+$ 红色荧光粉。实验中, Eu^{3+} 单掺浓度为 3% 时获得样品发光较强,为了便于比较,(1)(2)(3)(4)(6) 样品中 Eu^{3+} 浓度均定为 3%。按照表 1 中离子浓度(物质的量浓度)及 $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+},\text{ySm}^{3+},\text{zLi}^+$ 的化学配比,分别计算并称量 Eu_2O_3 (纯度 99.99%)、 Sm_2O_3 (纯度 99.99%)、 CaWO_4 (纯度 98%)、 Li_2CO_3 (纯度 99%),混合研磨 30 min,放入微波马弗炉于空气中 800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h,迅速冷却到室温,获得系列荧光粉,并在 ZF-2 型紫外仪下观察样品的发光情况。

表 1 不同浓度 $\text{Eu}^{3+},\text{Sm}^{3+},\text{Li}^+$ 掺杂 CaWO_4 样品
Table 1 CaWO_4 samples doped with different concentrations of $\text{Eu}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ and Li^+

Sample	$x\text{Eu}^{3+}$	$y\text{Sm}^{3+}$	$z\text{Li}^+$
(1)	3%	0%	0%
(2)	3%	1%	0%
(3)	3%	3%	0%
(4)	3%	5%	0%
(5)	0%	3%	0%
(6)	3%	3%	1%

用 XRD-6100 粉末衍射仪,Cu $K\alpha$ 辐射波长为 0.154 056 nm,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速度 $5^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 分析晶格结构。用英国 Edinburg FLS920 稳态/瞬态荧光光谱仪,450 W 氙灯激发测荧光光谱,扫描范围 200~900 nm,微秒脉冲灯做激发源测样品衰减曲线和荧光寿命,分析样品的激发光谱、发射光谱、能级衰减曲线和能级寿命。所有测量都在室温下进行,设备使用前都进行了校准。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构表征

图 1 是 3% Eu^{3+} 、3% Sm^{3+} 分别单掺及 3% Eu^{3+} 、3% Sm^{3+} 、1% Li^+ 共掺 CaWO_4 样品 XRD 图。与 CaWO_4 标准卡 PDF No.01-077-2233 比较,(1)(5)(6) 三个样品衍射峰的位置与 CaWO_4 标准卡片完全吻合,无其它杂峰,说明 $\text{Eu}^{3+},\text{Sm}^{3+},\text{Li}^+$ 掺入 CaWO_4 晶格,不影响其四方晶相结构。用谢乐公式^[17]计算(1)(5)(6)号样品的平均粒径,分别对应 25,28,40 nm。

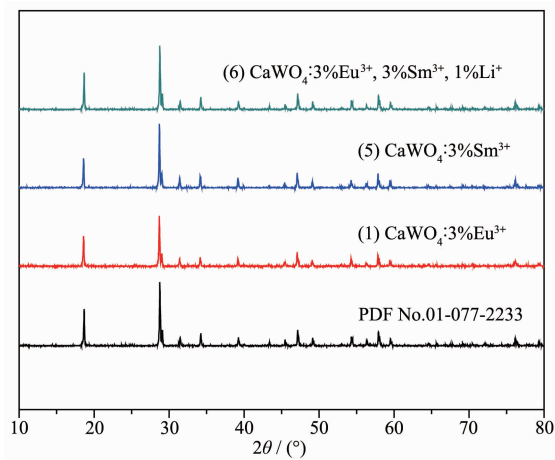


图 1 $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+},\text{ySm}^{3+},\text{zLi}^+$ 样品的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+},\text{ySm}^{3+},\text{zLi}^+$ samples

2.2 样品的光致发光特性

将制备好的(1)~(6)号样品放在 ZF-2 型紫外仪下,波长为 365 nm 时,观察到(1)、(3)、(6)号样品呈现红色荧光,(5)号样品有淡红色荧光,(2)、(4)号样品无明显荧光。

图 2A 是 $\text{CaWO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$ 在 615 nm 监测及 $\text{CaWO}_4:3\%\text{Sm}^{3+}$ 在 607 nm 和 645 nm 监测下的激发光谱。单掺 Eu^{3+} 样品 (1), 262 nm 附近的宽带光谱为 O-Eu 和 O-W 键的电荷迁移带(CTB)叠加,在 350~550 nm 之间若干锐峰对应于 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁,其中 394 nm 来自 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 吸收跃迁,可以作为紫外激发的白光 LED 所需,464 nm 来自 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 吸收跃迁,该蓝光激发可与 YAG:Ce³⁺ 产生的黄光合成白光 LED 的补偿荧光^[10]。单掺 Sm^{3+} 的样品(5),在 607 nm 及 645 nm 监测下,251 nm 附近是电荷迁移带。与 Eu^{3+} 相比, Sm^{3+} 的 CTB 向短波方向偏移,说明含 Sm^{3+} 样品中的 O^{2-} 到 W^{6+} 的 CTB 需要更多能量^[9], 所以 Eu^{3+} 对基质吸收更加敏感。位于 364、377、405、421 nm 处的激发峰分别来自 Sm^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ 吸收跃迁^[13]。图 2A 中小图给出了单掺 Sm^{3+} 样品在不同监测波长(563、596、607、646、706 nm) 下的 405 nm 处吸收强度的比较,可知 646 nm 监测下获得 Sm^{3+} 激发最强。394 nm、405 nm 均可作为近紫外 LED 激发波长。

图 2B 是 $\text{CaWO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$ 在 394 nm 激发及 $\text{CaWO}_4:3\%\text{Sm}^{3+}$ 在 405 nm 激发下的发射光谱。单掺 Eu^{3+} 样品在 615 nm 处发射最强,这是 Eu^{3+} 占据非反演对称中心格位,产生 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁引起^[13], 590、653 及 702 nm 弱发射峰分别来自 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 及

${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 跃迁。单掺 Sm^{3+} 样品在 405 nm 激发下获得 646 nm 处发光最强,这是 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁引起, 563 nm 发射峰源于 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ 跃迁, 596 及 607 nm 发射峰来自 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 跃迁^[2]。图 2B 中小图是单掺 Eu^{3+} 样品(1)在 262、364、377、394、405、421 及 464 nm 激发下获得 615 nm 处的发光比较, 262 nm 激发获得最强发光,其次是 394 nm 激发获得较强发光,其它波长激发下样品发光较弱。对于单掺 Sm^{3+} 样品(5),以 251、262、364、377、405 及 421 nm 激发,获得 646 nm 处发光均比 607 nm 处的发光要强。

图 3 为表 1 中(1)~(6)号样品在 615 nm 监测下的激发光谱,除了单掺 Sm^{3+} 样品(5)以外,均出现 Eu^{3+} 的 394 nm 及 464 nm 特征激发,由于 O-Sm 电荷迁移需要较高的能量^[9],随 Sm^{3+} 浓度增加,含 Sm^{3+} 样品的 CTB 蓝移。图 3 中小图是 615 nm 激发下, (1)~(6)号样品在 400~415 nm 区间放大的激发峰, Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺样品(2)(3)(4)(6)均出现了 Sm^{3+} 的 405 nm 特征激发,相对单掺 Sm^{3+} 样品(5)的吸收均有所减弱。在 394 nm 处, (1)(2)(3)(4)(6) 样品的激发峰值与电荷迁移带峰值之比分别是 0.319、0.305、0.352、0.258、0.469,这说明合适浓度 Sm^{3+} 的掺杂对 Eu^{3+} 的能量吸收有贡献, Sm^{3+} 浓度过低或过高时,不利于 Eu^{3+} 的能量吸收,而 Li^{+} 掺杂会使得样品中 Eu^{3+} 的能量吸收明显增强。原因如下: Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺杂样品中, Sm^{3+} 为低浓度时,基质吸收能量少部分传递给 Sm^{3+} ,大部分能量传递给 Eu^{3+} ,此时 Eu^{3+} 获得能量相对 Eu^{3+} 单掺时减弱;另一方面,低浓度 Sm^{3+} 获得较弱的激发,无辐射弛豫几率增大,最终导致 Eu^{3+} 的能量吸收减弱。当 Sm^{3+} 浓度增加到 3% 时,自身获得较强激发,由于

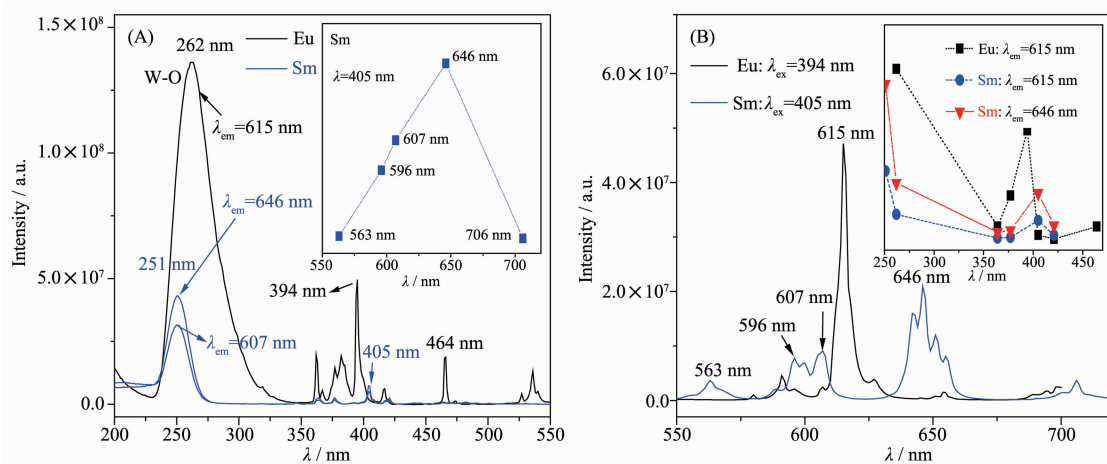


图 2 $\text{CaWO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$ 及 $\text{CaWO}_4:3\%\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱(A)和发射光谱(B)

Fig.2 Excitation (A) and emission spectra (B) of $\text{CaWO}_4:3\%\text{Eu}^{3+}$ or $3\%\text{Sm}^{3+}$ phosphor powders

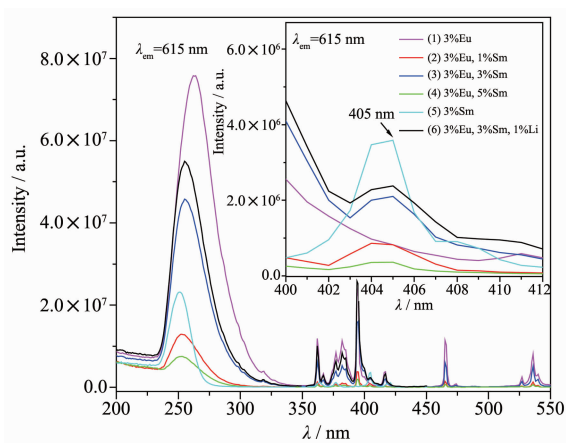


图 3 $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+}, \text{ySm}^{3+}, \text{zLi}^{+}$ 荧光粉在 615 nm 检测下的激发光谱

Fig.3 Excitation spectra of $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+}, \text{ySm}^{3+}, \text{zLi}^{+}$ phosphor powders ($\lambda_{\text{em}}=615 \text{ nm}$)

Sm^{3+} 激发能级 $^4K_{11/2}$ 和 Eu^{3+} 激发能级 5L_6 非常接近, Sm^{3+} 会将激发能传递给 Eu^{3+} , 加上 Eu^{3+} 自吸收能量, 使 Eu^{3+} 获得更强的激发^[14]。当 Sm^{3+} 浓度继续增加, Sm^{3+} 间的交叉弛豫几率增加^[8], 形成浓度猝灭, Eu^{3+} 获

得激发减弱。 $3\%\text{Eu}^{3+}, 3\%\text{Sm}^{3+}, 1\%\text{Li}^{+}$ 共掺 CaWO_4 的样品比未掺 Li^{+} 的样品的激发有所增强。由于半径较小的 Li^{+} 掺入晶格, 取代 Ca^{3+} (Li^{+} 半径 0.076 nm, Ca^{3+} 半径 0.106 nm), 致使晶格对称性降低, 提高了发光中心 Eu^{3+} 偶极跃迁几率, 使 (6) 样品获得更强激发^[15]。

图 4(A)(B)(C) 分别是 $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+}, \text{ySm}^{3+}, \text{zLi}^{+}$ 荧光粉在 394、464 及 405 nm 激发下的发射光谱。含 Eu^{3+} 的样品在 394 及 464 nm 激发下, 随 Sm^{3+} 浓度从 0% 增加到 5%, 615 nm 处发光强度比较均有以下规律: (6) > (3) > (1) > (2) > (4)。在 CaWO_4 基质中, 由于 Eu^{3+} 掺杂, 发生 $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + \text{V}_{\text{Ca}}$, Eu^{3+} 取代 Ca^{2+} 会形成正电性缺陷 Eu_{Ca}' 和空位 V_{Ca} ^[18], 掺入 Sm^{3+} 后, Sm^{3+} 也可以取代 Ca^{2+} , 导致空位 V_{Ca} 增加, 所以晶格缺陷增加, 会引起发光减弱; 另一方面, Sm^{3+} 的掺入, 可实现对 Eu^{3+} 的能量传递, 据文献^[19-20]报道, Sm^{3+} 吸收能量被激发到 $^4K_{11/2}$ 能级, 再弛豫到 $^4G_{5/2}$ 能级, 由于 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2}$ 能级比 Eu^{3+} 的 5D_0 位置高, 会发生 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 的能量传递, 促进 Eu^{3+} 的发光。

由以上分析可见, 掺杂离子浓度过大会导致发

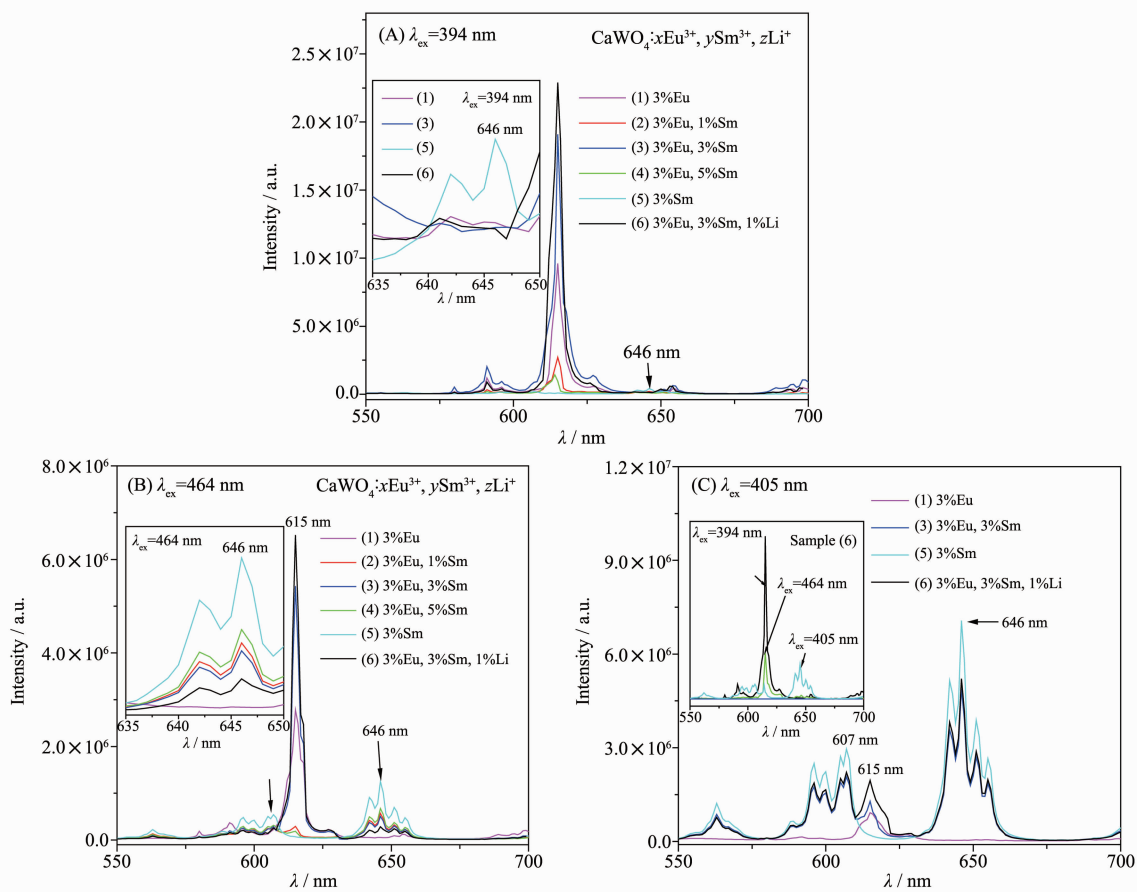


图 4 $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+}, \text{ySm}^{3+}, \text{zLi}^{+}$ 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=394, 464, 405 \text{ nm}$)

Fig.4 Emission spectra of $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+}, \text{ySm}^{3+}, \text{zLi}^{+}$ phosphors ($\lambda_{\text{ex}}=394, 464, 405 \text{ nm}$)

光猝灭^[2],晶格中的空位缺陷增多会导致发光减弱^[9],而 Sm³⁺对 Eu³⁺的能量传递会使 Eu³⁺发光增强^[13],多种因素竞争造成对样品发光的影响。

依据实验结果,当 Sm³⁺和 Eu³⁺掺杂浓度均为 3% 时,Sm³⁺和 Eu³⁺可实现有效能量传递,当 Sm³⁺浓度继续增加时,晶格中空位 V_{Ca} 增加,Sm³⁺之间的交叉驰豫几率增加^[8],样品发光减弱。394 nm 激发下,3% Eu³⁺、3%Sm³⁺共掺及 3%Eu³⁺、3%Sm³⁺、1%Li⁺共掺样品是单掺 Eu³⁺样品发光的 2 倍及 2.4 倍,且 Eu³⁺、Sm³⁺共掺样品未出现明显 Sm³⁺的发射峰,如图 4A 中小图所示,这说明激发态的 Sm³⁺将能量全部传递给 Eu³⁺的 ⁵D₀ 能级,⁵D₀ 跃迁回到 ⁷F₂ 发出 615 nm 的红光。464 nm 激发下,Eu³⁺、Sm³⁺共掺样品(2)(3)(4)(6)均出现了 Sm³⁺的 646 nm 发射峰,且均比单掺 Sm³⁺样品(5)该处发光要弱,如图 4B 中小图所示,这说明 464 nm 激发下,Sm³⁺将吸收能量部分传递给了 Eu³⁺,导致 Sm³⁺能量降低,引起 Sm³⁺发光减弱。图 4C 给出了 405 nm 激发(1)(3)(5)(6)样品获得发射光谱比较,Sm³⁺的 646 nm 处发光较强,Eu³⁺的 615 nm 发光较弱,其中(1)(3)(6)样品在 615 nm 处发光逐渐增强,(3)(5)(6)样品在 646 nm 处发光减弱。图 4C 中小图给出了样品(6)从 405、464 到 394 nm 激发下的发光比较,615 nm 处的发光逐渐增强,646 nm 处的发光减弱,且

394 nm 激发获得 Eu³⁺发光最强,405 nm 激发获得 Eu³⁺的发光最弱。原因如下:394 nm 激发样品(6)时,Eu³⁺吸收最强,且激发态的 Sm³⁺又将能量全部传递给 Eu³⁺,使 Eu³⁺获得较强激发;另一方面,Li⁺掺杂后,与样品表面氧悬键结合,减少了样品表面的缺陷,降低了表面态引起的荧光猝灭^[15,21],并且 Li⁺掺杂可起到助熔剂和敏化剂的作用,除了降低反应温度,使样品结晶性能更好,降低缺陷引起的发光猝灭以外,还能促进晶格能量转移给发光中心,导致合成粉体发光增强^[21]。

2.3 样品的能级衰减曲线及寿命

用 394、464、405 及 251 nm 作为激发波长,测量样品中 Eu³⁺的 ⁵D₀→⁷F₂(λ_{em}=615 nm)跃迁的荧光衰减曲线,对应如图 5(A)(B)(C)(D)所示。样品的能级发光衰减遵循双指数函数规律^[22-24]:

$$I=A_1\exp(-t/\tau_1)+A_2\exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

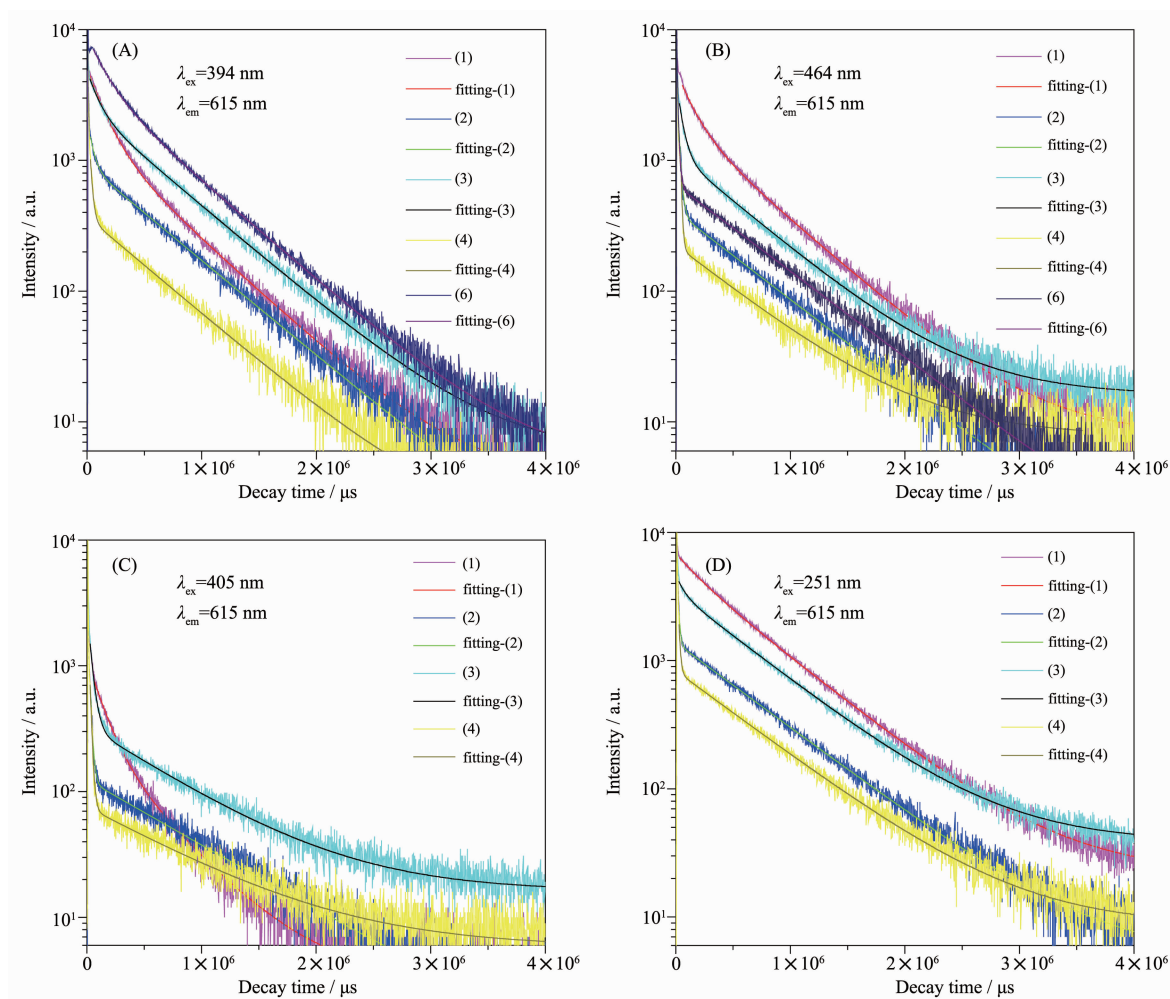
式中, I 、 τ_1 、 τ_2 分别为光强、辐射跃迁寿命和无辐射弛豫寿命。 A_1 、 A_2 和 t 分别是常数和时间。能级的平均寿命 τ 如下:

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

用双指数函数对测量的能级衰减曲线进行拟合并计算,得到不同激发波长下 Eu³⁺的 ⁵D₀ 能级寿命见表 2,所有样品的能级寿命在 300~760 μs 之间。

表 2 CaWO₄:xEu³⁺,ySm³⁺,zLi⁺荧光粉中 Eu³⁺的 ⁵D₀ 能级寿命
Table 2 ⁵D₀ energy level lifetime of CaWO₄:xEu³⁺, ySm³⁺, zLi⁺ phosphor powders

λ	Sample	xEu ³⁺	ySm ³⁺	zLi ⁺	Lifetime / μs
λ _{ex} =394 nm λ _{em} =615 nm	(1)	3%	0%	0%	487
	(2)	3%	1%	0%	567
	(3)	3%	3%	0%	529
	(4)	3%	5%	0%	546
	(6)	3%	3%	1%	594
λ _{ex} =464 nm λ _{em} =615 nm	(1)	3%	0%	0%	479
	(2)	3%	1%	0%	585
	(3)	3%	3%	0%	523
	(4)	3%	5%	0%	593
	(6)	3%	3%	1%	648
λ _{ex} =405 nm λ _{em} =615 nm	(1)	3%	0%	0%	315
	(2)	3%	1%	0%	753
	(3)	3%	3%	0%	617
	(4)	3%	5%	0%	710
λ _{ex} =251 nm λ _{em} =615 nm	(1)	3%	0%	0%	580
	(2)	3%	1%	0%	640
	(3)	3%	3%	0%	608
	(4)	3%	5%	0%	635

图 5 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的荧光衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}}=394, 464, 405, 251 \text{ nm}$)Fig.5 Fluorescence decay curves of the 5D_0 energy level for Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}}=394, 464, 405, 251 \text{ nm}$)

不同波长激发下,单掺 Eu^{3+} 的样品(1)的荧光衰减最快。由于单掺 Eu^{3+} 样品中只会发生 Eu^{3+} 离子之间的 $^5D_1+^7F_0 \rightarrow ^5D_0+^7F_3$ 交叉弛豫,而 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺样品,除 Eu^{3+} 离子之间交叉弛豫,还会有 Sm^{3+} 的能量传递及交换相互作用, Sm^{3+} 的掺入,会使晶体结构更加无序, O^{2-} 稳定性降低,电子从 $2p$ 跃迁到 $\text{Eu}^{3+}4f$ 轨道需要能量更低^[25],更容易使 WO_4^{2-} 及 Sm^{3+} 吸收的能量传递给 Eu^{3+} ,导致 Eu^{3+} 寿命增加。

同一激发波长下, Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺的(2)~(4)样品能级寿命比较,随 Sm^{3+} 浓度增加, Eu^{3+} 的 5D_0 能级寿命均先减小后增加,由于 3% Eu^{3+} 、3% Sm^{3+} 共掺样品获得发光较强,其辐射跃迁几率较大,所以 5D_0 能级寿命较小。同一激发波长下,共掺杂了 Li^+ 的(6)号样品比不掺 Li^+ 的(3)号样品 5D_0 能级寿命有所增加,据报道适量的碱金属离子 Li^+ 掺入纳米发光材料,可使晶粒尺寸增加,结晶性能提高,发光强度和寿命都增

加^[26],和本实验结果一致。

3 结 论

用微波固相法制备了系列 $\text{CaWO}_4:x\text{Eu}^{3+},y\text{Sm}^{3+},z\text{Li}^+$ 红色荧光粉。XRD 分析表明, Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Li^+ 共掺杂并未引起合成粉体改变晶相,仍为 CaWO_4 单一四方晶系结构。通过调控 Sm^{3+} 的掺杂浓度,可实现 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 的有效能量传递,提高 Eu^{3+} 发光,其中 Sm^{3+} 起到了敏化激发及能量传递的作用。当 Sm^{3+} 掺杂浓度为 3% 时,能量传递最有效。 Li^+ 则起到了助熔剂和敏化剂的作用,使样品发光更强。在 394 nm 激发下,与单掺 Eu^{3+} 样品比较,3% Eu^{3+} 、3% Sm^{3+} 共掺及 3% Eu^{3+} 、3% Sm^{3+} 、1% Li^+ 共掺样品的发光分别增强 2 倍及 2.4 倍,且 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺样品未出现 Sm^{3+} 的发射峰,这说明激发态的 Sm^{3+} 将能量全部传递给 Eu^{3+} ,促使 Eu^{3+} 获得更强发光。464 nm 激发下, Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共

掺样品出现了 Sm³⁺的 646 nm 发射峰,且比单掺 Sm³⁺样品发光要弱,这说明 Sm³⁺将吸收能量部分传递给了 Eu³⁺,导致 Sm³⁺能量降低,646 nm 发光减弱,而 Eu³⁺发光增强。405 nm 激发 Eu³⁺、Sm³⁺共掺样品,当 Sm³⁺发光减弱时,Eu³⁺发光增强,且对同一样品,Sm³⁺比 Eu³⁺发光要强。同一激发波长下,单掺 Eu³⁺样品寿命最短,Sm³⁺、Eu³⁺共掺样品随 Sm³⁺浓度增加,寿命先减小后增加,且掺杂了 Li⁺的样品比不掺 Li⁺的样品⁵D₀能级寿命有所增加。

参考文献:

- [1] Xie W, Liu G X, Dong X T, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**:26239-26246
- [2] WU Jin-Xiu(吴锦绣), LI Mei(李梅), LIU Shao-Gang(柳召刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(1):34-42
- [3] Zhang F, Li G Q, Huang Y, et al. *J. Mater. Sci.*, **2015**,**50**(13):4772-4778
- [4] Zhai Y Q, Wang M, Zhao Q, et al. *J. Lumin.*, **2015**,**172**(4):161-167
- [5] Zhou H P, Wang Q P, Jiang M S, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(31):13962-13968
- [6] Chen G, Wang F, Yu J, et al. *J. Mol. Struct.*, **2017**,**1128**:1-4
- [7] Zhou J, Xia Z G, Bettinelli M, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(3):2046-2054
- [8] WU Jin-Xiu(吴锦绣), LI Mei(李梅), CUI Song-Song(崔松松), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(2):219-226
- [9] LIANG Feng(梁锋), HU Yi-Hua(胡义华), CHEN Li(陈丽), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2013**,**62**(18):116-121
- [10] GAO Yang(高杨), LÜ Qiang(吕强), WANG Yang(汪洋), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2012**,**61**(7):459-467
- [11] JIANG Xiao-Lan(姜晓岚), LÜ Shu-Chen(吕树臣). *Opt. Instrum.*(光学仪器), **2012**,**34**(3):66-70
- [12] Du C F, Yi G E, Su Y G, et al. *J. Mater. Sci.*, **2012**,**47**(17):6305-6314
- [13] Li G F, Gao S, He W W. *Optik*, **2015**,**126**:3272-3275
- [14] HAO Min-Ru(郝敏如), HU Hui-Yong(胡辉勇), LI Gui-Fang(李桂芳), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2015**,**43**(4):476-481
- [15] Chen Y Q, Yang H K, Park S W, et al. *J. Alloys Compd.*, **2012**,**511**:123-128
- [16] HAO Min-Ru(郝敏如), LI Gui-Fang(李桂芳), HE Wen-Wen(贺文文). *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2013**,**41**(12):1730-1734
- [17] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美). *Nano-material and Nanostructure*(纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press, **2001**.
- [18] FU Qi-Hui(符启慧), LIU Jun-Wu(刘君武). *Powd. Metal. Ind.*(粉末冶金工业), **2016**,**5**:11-15
- [19] Saraf R, Shivakumara C, Dhananjaya N, et al. *J. Mater. Sci.*, **2015**,**50**(1):287-298
- [20] Kang D, Yoo H S, Jung S H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(49):24334-24340
- [21] Xia Z G, Zhou J, Mao Z Y. *J. Mater. Chem. C*, **2013**,**1**(37):5917-5924
- [22] Xia Z G, Miao S H, Chen M Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**,**54**(16):7684-7691
- [23] Wang J, Zhang H R, Liu Y L, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, **3**(37):9572-9579
- [24] Zhang Y, Gong W T, Yu J J, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(37):30886-30894
- [25] LIU Yun(刘运), GAO Wei-Ping(高伟萍), SHI Xiao-Lei(史晓磊), et al. *J. Shaanxi Univ. Sci. Technol.*(陕西科技大学学报), **2015**,**33**(5):40-45
- [26] WANG Lin-Xiang(王林香). *Acta Opt. Sin.*(光学学报), **2016**, **36**(3):0316001(7 Pages)