

Sm<sup>3+</sup>掺杂NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>单一基质白光荧光粉制备及发光性能

姜洪喜 吕树臣

Synthesis and properties of Sm<sup>3+</sup> doped NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single matrix white phosphors

Jiang Hong-Xi Lü Shu-Chen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 177801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210493

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210493>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>荧光粉的发光特性和能量传递

Luminescence properties and energy transfer of Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> phosphor

物理学报. 2017, 66(23): 230701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.230701>

β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米材料的尺寸调控与光致发光特性

Size Regulation and Photoluminescence Properties of β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanomaterials

物理学报. 2020, 69(10): 108102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200158>

Sm<sup>3+</sup>,Sr<sup>2+</sup>共掺杂对CeO<sub>2</sub>基电解质性能影响的密度泛函理论+U计算

DFT+U calculation of Sm<sup>3+</sup> and Sr<sup>2+</sup> co-doping effect on performance of CeO<sub>2</sub>-based electrolyte

物理学报. 2018, 67(8): 088202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172748>

六角星形MoSe<sub>2</sub>双层纳米片的制备及其光致发光性能

Synthesis and photoluminescence property of hexangular star MoSe<sub>2</sub> bilayer

物理学报. 2017, 66(13): 137801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.137801>

多面体共替代对Sr<sub>2</sub>(Al<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)(Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>)O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>晶体结构和发光颜色的影响

Effect of polyhedral co-substitution on the crystal structure and luminescence color of Sr<sub>2</sub>(Al<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)(Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>)O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>

物理学报. 2019, 68(10): 100701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182272>

白光发光二极管用SrGdLiTeO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>红色荧光粉的浓度猝灭和温度猝灭行为

Concentration and thermal quenching of SrGdLiTeO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> red-emitting phosphor for white light-emitting diode

物理学报. 2018, 67(24): 247801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181523>

# Sm<sup>3+</sup>掺杂 NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 单一基质 白光荧光粉制备及发光性能

姜洪喜<sup>1)2)</sup> 吕树臣<sup>1)3)†</sup>

1) (哈尔滨工程大学物理与光电工程学院, 哈尔滨 150001)

2) (黑龙江科技大学理学院, 哈尔滨 150027)

3) (哈尔滨师范大学, 光电带隙材料教育部重点实验室, 哈尔滨 150025)

(2021年3月14日收到; 2021年4月21日收到修改稿)

单离子掺杂体系单一基质白光荧光粉可以有效克服紫外芯片+三基色荧光粉获得白光方案中颗粒分散性和沉降性不均的问题, 克服荧光粉彼此间发光再吸收及三基色配比调控等问题. 本文采用熔融盐法制备了 Sm<sup>3+</sup>离子单掺 NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:xSm<sup>3+</sup>白光荧光粉. 在紫外光激发下, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>自激活发出的蓝绿光, 与 Sm<sup>3+</sup>发射的绿光、黄光、橙光和红光混合得到了白光. 在 250 nm 激发下, 荧光粉会发出冷白光; 在 403 nm 激发下会发出暖白光. 随着 Sm<sup>3+</sup>掺杂浓度增加, 相对色温逐渐降低. 所制备的样品均为纯的四方相结构, 晶粒形貌为不规则菱形薄片. 通过分析实验数据确定 Sm<sup>3+</sup>离子间的能量猝灭类型为电偶极-电偶极作用. 得到的 NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:xSm<sup>3+</sup>荧光粉具有较高的稳定性, 能被近紫外 LED 芯片有效地激发, 可作为单离子掺杂单一基质白光荧光粉潜在候选.

**关键词:** NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Sm<sup>3+</sup>, 光致发光, 白光荧光粉**PACS:** 78.55.Hx, 78.55.-m**DOI:** 10.7498/aps.70.20210493

## 1 引言

发光二极管 (light emitting diode, LED) 由于光谱范围宽、响应速度快、荧光寿命长、环保和节能等显著优势, 已成为主流光源<sup>[1-3]</sup>. 目前工艺成熟的半导体芯片激发涂覆荧光粉获得白光 LED 的方案有两种: 一是蓝光芯片 (InGaN) 激发涂覆的黄光荧光粉 (YAG:Ce), 然后将产生黄光和未被吸收蓝光混合形成白光. 但是该方案由于缺少红光成份, 导致显色指数偏低, 相对色温偏高<sup>[4,5]</sup>. 二是紫外光芯片 (GaN/InGaN) 激发蓝、绿和红三种荧光粉的组合获得白光. 由于紫外光的能量远高于蓝光, 这种方案具有较高的发光效率和显色指数, 而

且发射光颜色可调, 发射光谱可以覆盖整个可见光区域<sup>[6,7]</sup>. 但该方案目前存在着商用红光荧光粉 (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>) 发光效率比较低, 且化学性质不稳定等问题. 此外, 三种荧光粉颗粒的尺寸一般不同、分散性和沉降性也各不相同, 导致它们在环氧树脂中被涂覆时分散不够均匀, 令发光颜色不均. 再有三种荧光粉之间还存在发光再吸收及三基色配比调控等问题<sup>[8]</sup>. 单一基质白光荧光粉可以有效克服上述问题, 实现更高的显色指数, 更易调控的色温, 以及更接近于白光的色坐标<sup>[9]</sup>.

目前, 单一基质白光荧光粉材料种类繁多: 包括铝酸盐<sup>[10]</sup>、硅酸盐<sup>[11]</sup>、锆酸盐<sup>[12]</sup>、磷酸盐<sup>[13]</sup>、钒酸盐<sup>[14,15]</sup>、钨/钼酸盐<sup>[16,17]</sup>等. 其中钨酸盐荧光材料具有成本低、合成简便、物理化学性质稳定及与紫

† 通信作者. E-mail: [hsdlsc63@126.com](mailto:hsdlsc63@126.com)

外芯片完美匹配等优点,受到广泛的关注.白钨矿结构的钨酸盐具有优异的电子结构,其 $\text{WO}_4^{2-}$ 在近紫外区具有较强的吸收,并能将吸收能量高效率转移给掺杂其中的稀土离子,被认为是稀土离子的优良宿主.单一基质发光材料又分多离子掺杂和单离子掺杂体系.比如Liu等[18]利用 $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{3+}$ 之间能量传递在 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 基质中获得白光;Du等[19]利用 $\text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{3+}$ 共掺在 $\text{CaWO}_4$ 基质中获得暖白光;我们课题组[20]利用 $\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ 共掺在 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 基质中也获得了正白光,均属多离子掺杂体系,但这类发光材料在发光颜色的调节方面受限.而Li等[21]通过 $\text{Li}^+$ 离子补偿剂增加 $\text{ZnWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的白光发射;Bi等[22]利用短波紫外激发 $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 获得冷白光发射;Chanu等[23]利用短波紫外激发 $\text{PbWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 也获得白光,这类则属于单离子掺杂体系.单离子掺杂发光材料无论制备工艺还是发光颜色的调节相对多离子掺杂体系都更简单.

根据色度学和发光学原理,两种或两种以上单色光混合才可能产生白光.白钨矿结构的钨酸盐是典型的自激活发光材料,具有较高的稳定性和量子效率,在紫外光激发下会发出以蓝绿为主的复色光,光谱几乎覆盖可见光区域,但在580—670 nm之间的黄光、橙光 and 红光发射比较弱.而 $\text{Sm}^{3+}$ 离子在紫外光激发下,在580—670 nm之间有相对较强的绿光、黄光、橙光和红光发射.因此,将 $\text{Sm}^{3+}$ 掺入钨酸盐能够有效补充 $\text{WO}_4^{2-}$ 自激活发光材料在长波区域发光强度较弱的问题.而且 $\text{Sm}^{3+}$ 离子在403 nm ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ ) 具有很强的吸收峰,拓宽了荧光粉吸收波谱,提高了发光效率,与产生白光的紫外LED芯片相匹配.因此将 $\text{Sm}^{3+}$ 离子掺杂到白钨矿结构的钨酸盐中作为激活剂,在近紫外激发时,钨酸根的蓝绿光和 $\text{Sm}^{3+}$ 离子橙红光混合,荧光粉将发出白光.据我们了解,目前还未有 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$ (简记为NLW: $\text{Sm}^{3+}$ )在近紫外光照射下获得白光报道.

## 2 样品合成

采用熔盐法制备NLW: $x\text{Sm}^{3+}$ ( $x$ 为摩尔百分比, $x = 1\%$ ,  $2\%$ ,  $3\%$ ,  $4\%$ 和 $5\%$ )系列样品.本工作中所使用的试剂均为分析纯,不需要进一步提纯. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 和 $\text{NaNO}_3$ 按

摩尔比称重,摩尔比例为 $n(\text{Re}^{3+}) : n(\text{Na}_2\text{WO}_4) : n(\text{NaNO}_3) = 1:2:75$ ,其中, $\text{Re}^{3+}$ 离子 $\text{La}^{3+}$ 和 $\text{Sm}^{3+}$ 总计为0.005 mol, $\text{NaNO}_3$ 作为熔盐提供反应环境.混合均匀后,在研钵中研磨3 h,然后在马弗炉中350 °C下煅烧3 h.将得到的冷却前驱体用去离子水洗涤和离心3次,每次离心30 min,离心机转速设定为5000 r/min.最后,在90 °C下干燥16 h,得到目标产物NLW: $x\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉.

利用D/max2600 X射线衍射仪(X-Ray Diffractometer)检测了样品的XRD衍射图谱,X射线衍射波长 $\lambda = 0.154$  nm,扫描范围为 $10^\circ - 80^\circ$ .用Hitachi Su-70型场发射扫描电子显微镜(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)测试样品的形貌和能量色散谱(energy dispersive spectrum, EDS).使用Horiba FluoroMax-4荧光分光光度计测定了所制备样品的光致发光激发谱、光致发光发射谱和荧光寿命曲线.所有测试均在室温下进行.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 样品 XRD 结构分析

NLW: $x\text{Sm}^{3+}$ ( $x = 1\%$ ,  $2\%$ ,  $3\%$ ,  $4\%$ 和 $5\%$ )系列样品的XRD谱如图1(a)所示.可见所有样品的衍射峰均与粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)的标准PDF卡片#79-1118相符,未发现其他衍射杂峰,说明所得样品均为纯的四方相晶系( $I4_1/a(88)$ ).衍射峰尖锐、强度高,表明合成的荧光粉结晶度良好.虽然掺杂了 $\text{Sm}^{3+}$ 离子,但NLW样品的晶格没有发生显著变化.如图1(b)所示,由于 $\text{Sm}^{3+}$ 离子半径小于 $\text{La}^{3+}$ 离子半径,随着 $\text{Sm}^{3+}$ 浓度增加,晶格常数变小,(112)衍射峰总体趋势是向大角度移动,较直观表明 $\text{Sm}^{3+}$ 成功掺杂进入NLW的晶格.利用通用结构分析系统(GSAS)对样品NLW: $2\%\text{Sm}^{3+}$ 的XRD进行Rietveld精修,如图1(c)所示, $\times$ 谱线和蓝色实线分别为实验数据和计算值,可见该样品所有衍射峰均满足反射条件和宿主的结构细化图.晶体的结构如图1(d)所示,当 $\text{Sm}^{3+}$ 被引入NLW基质中时,由于离子半径接近,更可能占据的是 $\text{Na}^+$ 或者 $\text{La}^{3+}$ 格位.

NLW: $2\%\text{Sm}^{3+}$ 样品的FE-SEM图像如图2(a)所示,晶粒形貌呈菱形薄片状.由于样品颗粒较小,比表面积大,表面能高,导致团聚现象,呈现层叠

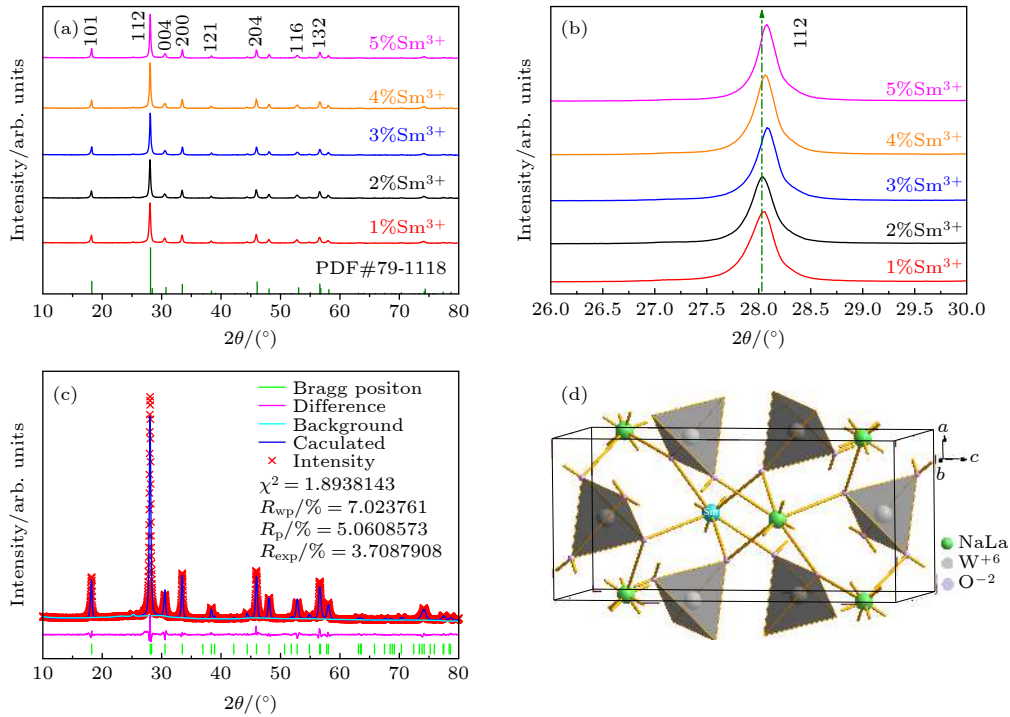


图 1 晶体结构信息 (a) NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  荧光粉的 XRD 谱; (b) (112) 峰位置随  $\text{Sm}^{3+}$  浓度变化偏移; (c) NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$  XRD 谱的 Rietveld 精修; (d) NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  晶体结构图

Fig. 1. Crystal structure information: (a) XRD patterns of NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  phosphors; (b) offset of the (112) peak position with the  $\text{Sm}^{3+}$  concentration; (c) rietveld refinement of XRD pattern of NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$ ; (d) the crystal structure of NLW: $x\text{Sm}^{3+}$ .

状. 表面不规则, 增加了其吸收截面, 降低了激发光的散射和反射, 从而提高了光致发光效率. 晶粒尺度在微米级, 也有利于其发光. NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$  样品的 EDS 如图 2(b) 所示, 样品的元素 Mapping 图如图 2(c)–(g) 所示, 二者均表明样品由 Na, La, W, O 和 Sm 五种元素构成, 再次证实了  $\text{Sm}^{3+}$  已成功进入 NLW 晶格, 也有力地支持了 XRD 的结果. NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  荧光粉的平均晶粒尺寸利用 Jade 软件进行了计算, 结果与标准 PDF 卡片中 NLW 的晶胞常数极为接近. 表 1 即为制备样品的晶格参数: 随着  $\text{Sm}^{3+}$  离子掺杂浓度增加, 晶胞常数单调减小, 晶胞体积也逐渐减小, 这也是半径相对小的  $\text{Sm}^{3+}$  离子取代了  $\text{La}^{3+}$  离子成功掺入晶格的直接证

表 1 NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  晶格参数

Table 1. Lattice constants of NLW: $x\text{Sm}^{3+}$ .

NLW: $x\text{Sm}^{3+}$ concentrations	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	unit cell volume/ $\text{Å}^3$
1%	5.542	11.692	359.1
2%	5.539	11.699	358.9
3%	5.531	11.692	357.7
4%	5.530	11.691	357.5
5%	5.528	11.690	357.2

据. 在三价阳离子白钨矿晶格中配位数  $N_C = 8$ , 故阳离子半径均取配位数为 8 的值. 本文中阳离子半径数据采用 Shannon 的离子半径数据 ( $\text{Sm}^{3+}$  约为 1.08 Å;  $\text{Na}^+$  约为 1.18 Å;  $\text{La}^{3+}$  约为 1.16 Å).

### 3.2 光谱分析

在室温下, 当监测波长为  $\text{Sm}^{3+}$  的特征发射波长 644 nm 时, 样品 NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$  的光致发光激发谱如图 3 所示. 可以观察到: 该样品激发谱是由两部分组成, 一部分是从 220 nm 到 340 nm 的宽激发带, 中心波长在 250 nm 附近. 激发带呈现非高斯对称, 利用高斯拟合得到了两个亚激发带, 分别为  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$  电荷迁移带 (charge transfer band, CTB). 其中  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$  的 CTB 中心波长在 244 nm 附近, 对应  $\text{O}^{2-}$  的  $2p^6$  电子进入  $\text{Sm}^{3+}$  的  $4f$  轨道的跃迁吸收;  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$  的 CTB 中心波长在 264 nm 左右, 对应  $\text{O}^{2-}$  的  $2p^6$  电子进入  $\text{W}^{6+}$  空的  $5d^0$  轨道的跃迁吸收. 对于 NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$  样品, 在监测  $\text{Sm}^{3+}$  的 644 nm 发射时, 却存在  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$  的 CTB, 表明  $\text{WO}_4^{2-}$  可以向  $\text{Sm}^{3+}$  进行能量传递, 但又不是其吸收能量的全部, 有相当部分用于  $\text{WO}_4^{2-}$  的自激活发光.

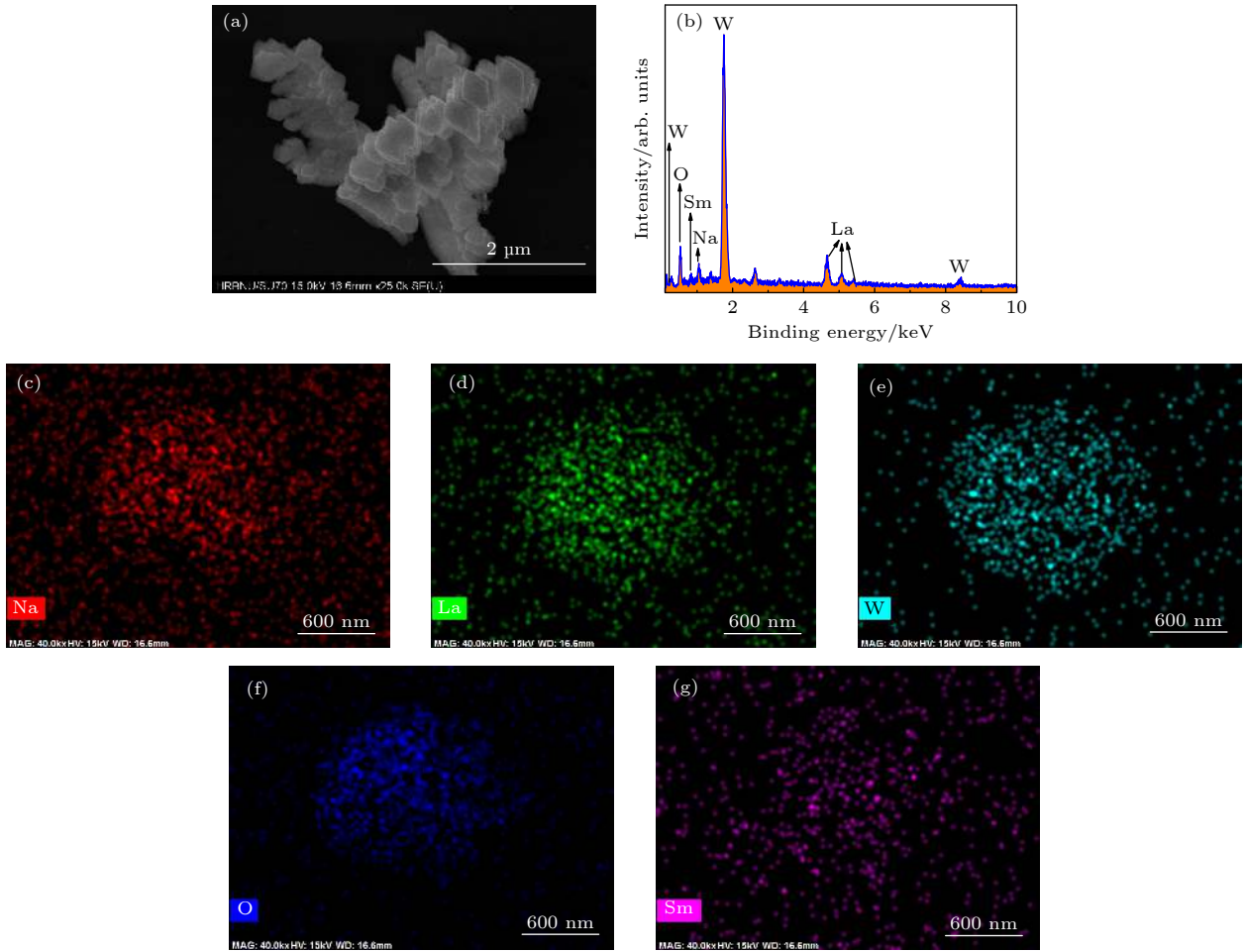


图 2 NLW:2%Sm<sup>3+</sup>样品的表征 (a) SEM; (b) EDS; (c)–(g) 元素 Mapping  
 Fig. 2. Characterization of NLW:2%Sm<sup>3+</sup> sample: (a) SEM; (b) EDS; (c)–(g) element mapping.

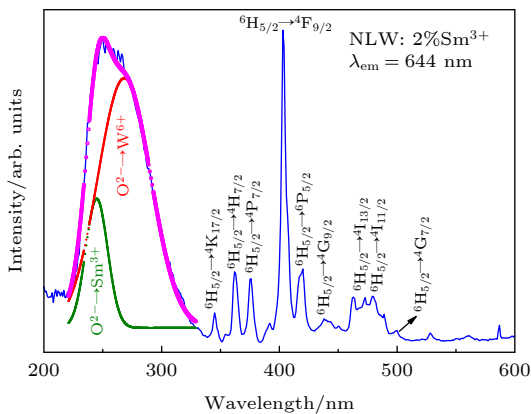


图 3 样品 NLW:2%Sm<sup>3+</sup>激发光谱  
 Fig. 3. Excitation spectrum of NLW:2%Sm<sup>3+</sup>.

NLW:2%Sm<sup>3+</sup>样品激发谱的另外一部分则由一系列尖锐激发峰构成, 分布在 340—500 nm 之间, 它们均来自于 Sm<sup>3+</sup>的 4f—4f 跃迁. 从左到右依次为: <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>4</sup>K<sub>17/2</sub> (345 nm), <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>4</sup>H<sub>7/2</sub> (362 nm), <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>4</sup>P<sub>7/2</sub> (376 nm), <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> (403 nm), <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>

→<sup>4</sup>G<sub>9/2</sub> (438 nm), <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (463 nm), <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> (480 nm) 和 <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→<sup>4</sup>G<sub>7/2</sub> (500 nm). 由激发谱可知该样品有两个最佳激发波长: 250 nm 和 403 nm, 分别对应于基质 NLW 和激活剂 Sm<sup>3+</sup>的最强吸收, 同时表明该荧光粉能与白光 LED 所用的近紫外芯片相匹配.

在波长为 403 nm 近紫外光激发下, 合成的 NLW:*x*Sm<sup>3+</sup> (*x* = 1%, 2%, 3%, 4% 和 5%) 系列样品光致发光发射谱如图 4(a) 所示. 我们注意到: 随着掺杂浓度增加, 发射峰的位置和形状保持不变, 只有发光强弱的不同. 这是因为 Sm<sup>3+</sup>的 4f 电子被其外层 5s 和 5p 电子所屏蔽, 受晶体场的影响较弱. 随着发光中心 Sm<sup>3+</sup>离子掺杂浓度增加, 发射先整体增强, 掺杂浓度为 2% 时最强. 当 Sm<sup>3+</sup>掺杂浓度继续增加到 3%, 4% 和 5% 时反而变弱, 表明发生了浓度猝灭现象. 浓度猝灭分两种情形: 一是由于激活剂掺杂浓度增大, 激活剂间距离变短, 激

活剂之间能量传递的几率大于其发射几率, 激发能量在激活剂中心之间传递, 最后被猝灭中心捕获; 二是稀土离子之间存在交叉弛豫现象, 但其临界浓度较低, 一般不超过 2 mol%. 本实验中,  $\text{Sm}^{3+}$  的临界浓度即为 2%, 故初步判断  $\text{Sm}^{3+}$  浓度猝灭主要是相邻  $\text{Sm}^{3+}$  离子之间可能发生了较为常见的  $\text{Sm}^{3+} (^4\text{G}_{5/2}) + \text{Sm}^{3+} (^6\text{H}_{5/2}) \rightarrow \text{Sm}^{3+} (^6\text{F}_{9/2}) + \text{Sm}^{3+} (^6\text{F}_{9/2})$  类型的交叉弛豫现象 [24].

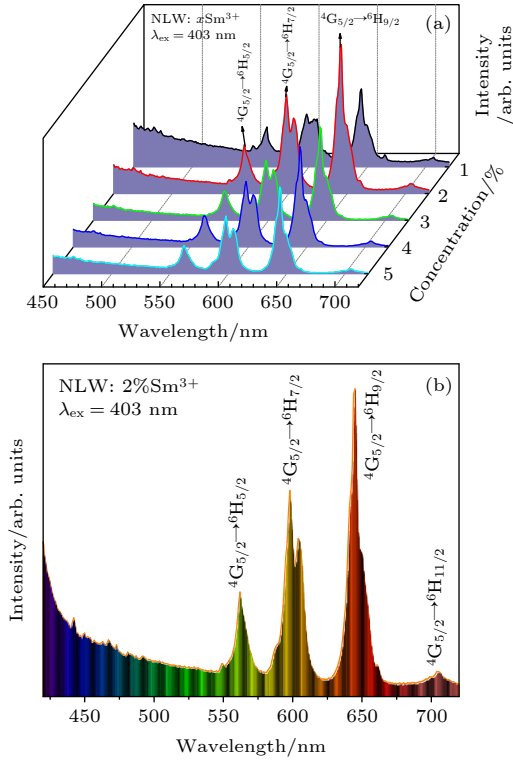


图 4 样品在 403 nm 激发下发射谱 (a) NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 1\% - 5\%$ ); (b) NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$   
 Fig. 4. Emission spectra excited at 403 nm: (a) NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 1\% - 5\%$ ); (b) NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$ .

为了更直观形象展现  $\text{WO}_4^{2-}$  自激活发光和  $\text{Sm}^{3+}$  特征发光的颜色构成, 绘制了样品 NLW:2%  $\text{Sm}^{3+}$  在 403 nm 近紫外光激发下的复色光发射谱, 如图 4(b) 所示. 该发射谱包含 1 个宽带发射峰和 3 个尖锐发射峰: 宽带峰位于 420—550 nm 之间, 包含了紫光、蓝光、青光和绿光发射, 来源  $\text{WO}_4^{2-}$  的  $^1\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$  跃迁 [25]. 3 个尖锐发射峰分别是: 位于 546—577 nm 之间绿光发射, 中心波长为 562 nm, 来源  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$  跃迁; 位于 577—622 nm 之间黄光和橙光发射, 中心波长分别为 597 nm 和 604 nm, 来源  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  跃迁; 位于 622—665 nm 之间红光发射, 中心波长 644 nm, 来源

$\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  跃迁; 此外还有位于 690—720 nm 之间相对较弱的红光发射, 中心波长为 705 nm, 来源  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  跃迁.

根据跃迁选择定律,  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  属于跃迁禁阻的电偶极跃迁,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$  属于跃迁允许的磁偶极跃迁, 而  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  则是磁偶极跃迁和电偶极跃迁混合 [26]. 当掺杂的  $\text{Sm}^{3+}$  离子占据反演对称中心格位时,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  跃迁发射占主导地位, 位于 604 nm 处的发射峰最强; 当  $\text{Sm}^{3+}$  离子占据非反演对称中心格位时, 则  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  电偶极跃迁发射占主导地位, 位于 644 nm 处发射峰最强 [27]. 根据样品 NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 1\%, 2\%, 3\%, 4\%$  和  $5\%$ ) 的发射谱, 通过计算不同掺杂浓度  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  和  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  跃迁积分强度  $I_{644}/I_{604}$  比值, 可以了解不同掺杂浓度下  $\text{Sm}^{3+}$  离子的所占格位对称性的变化. 由表 2 可知: NLW:1% $\text{Sm}^{3+}$  中,  $I_{644}/I_{604}$  比值小于 1, 表明低浓度的  $\text{Sm}^{3+}$  离子优先进入反演对称中心格位, 样品 NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$  中比值最大, 随着  $\text{Sm}^{3+}$  离子摩尔浓度进一步增加, 处于非反演对称中心的  $\text{Sm}^{3+}$  离子浓度必然增大,  $I_{644}/I_{604}$  比值本应继续增加, 实际却是逐渐减小了, 表明  $\text{Sm}^{3+}$  的浓度猝灭主要发生在处于非反演对称中心的  $\text{Sm}^{3+}$  离子之间.

表 2 在 403 nm 激发下 NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  的  $I_{644}/I_{604}$  比值  
 Table 2. Ratios of  $I_{644}$  to  $I_{604}$  of NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  excited at 403 nm.

$\text{Sm}^{3+}$ concentrations/%	1	2	3	4	5
$I_{644}/I_{604}$	0.93	1.07	1.05	1.04	1.02

合成的系列样品在 250 nm 短波紫外光激发下的发射谱如图 5(a) 所示. 总体观之: 当  $\text{Sm}^{3+}$  离子掺杂浓度增加时,  $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{O}^{2-}$  的 CTB 峰值是逐渐减小, 这证明在 NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  系列样品中,  $\text{WO}_4^{2-}$  向  $\text{Sm}^{3+}$  传递了能量 [22], 间接证实  $\text{Sm}^{3+}$  离子间的交叉弛豫作用耗散了基质传递的大部分能量. 其中, 样品 NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$  的发射谱如图 5(b) 所示: 370—615 nm 之间广阔的宽带峰, 来源  $\text{WO}_4^{2-}$  自激发发射 [24], 发射峰中心波长位于 420 nm. 通过拟合, 宽带峰由 4 个高斯发射峰叠加而成, 中心分别位于 408, 432, 467 和 514 nm, 来自  $\text{WO}_4^{2-}$  的  $^1\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$  宽带跃迁. 而位于 550—710 nm 之间是一些尖锐峰, 来源于  $\text{Sm}^{3+}$  离子 4f-4f 跃迁. NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$  样品在 250 nm 短紫外光激发下荧光粉发光渲染如图 5(c) 所示.

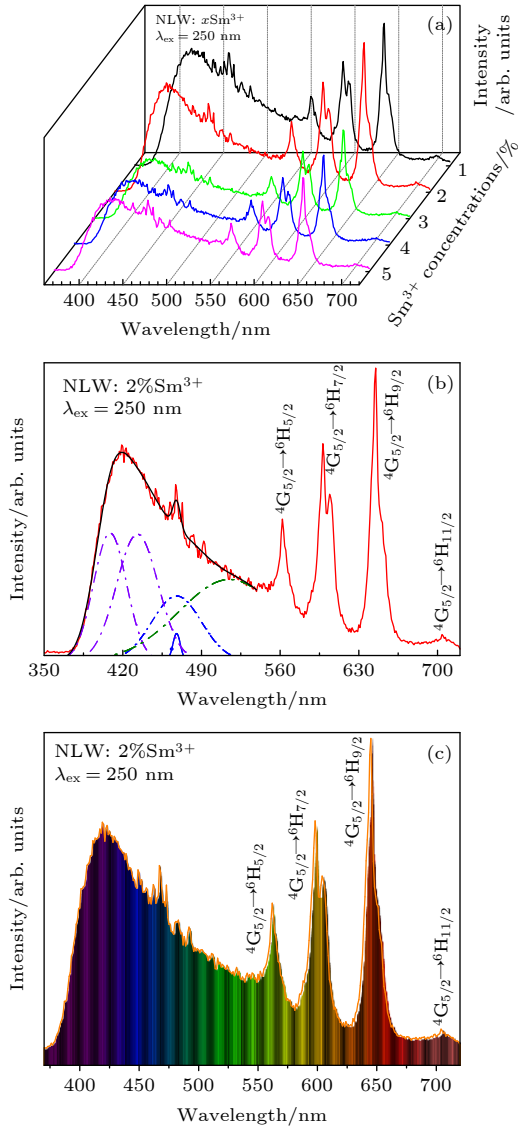


图 5 样品在 250 nm 激发下发射谱 (a) NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 1\% - 5\%$ ); (b) NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$  发射谱的宽带峰拟合; (c) NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$  渲染图

Fig. 5. Emission spectra excited at 250 nm: (a) NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 1\% - 5\%$ ); (b) fitting broad band peak of emission spectrum of NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$ ; (c) rendering picture of NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$ .

#### 4 CIE (Commission International del' Eclairage) 色坐标的计算

色度图可以显示与荧光粉对应的灯光和色度坐标. 为表征所制备荧光粉的发光性能, 计算了

表 3 NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  色坐标和相对色温

Table 3. Color coordinates and relative color temperatures of NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  samples.

$\text{Sm}^{3+}$ concentrations/%	1	2	3	4	5
$\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$	(0.270, 0.249) 16618 K	(0.287, 0.248) 12435 K	(0.288, 0.258) 11032 K	(0.283, 0.255) 12346 K	(0.313, 0.280) 6971 K
$\lambda_{\text{ex}} = 403 \text{ nm}$	(0.298, 0.251) 9963 K	(0.374, 0.286) 3057 K	(0.377, 0.282) 2911 K	(0.376, 0.286) 3004 K	(0.357, 0.279) 3798 K

NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 1\%, 2\%, 3\%, 4\%$  和  $5\%$ ) 系列样品分别在 250 nm 和 403 nm 激发下的色坐标和相对色温, 分别见图 6 和表 3. 在两种紫外光照下, 所有样品的色坐标均落在白光区域内. 如图 6(a) 所示, 在 250 nm 短紫外光照下, 所有样品均会发出白光, 为冷白光. 随着  $\text{Sm}^{3+}$  浓度增加, 相对色温呈现降低趋势, 表明  $\text{Sm}^{3+}$  对 NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  样品自激

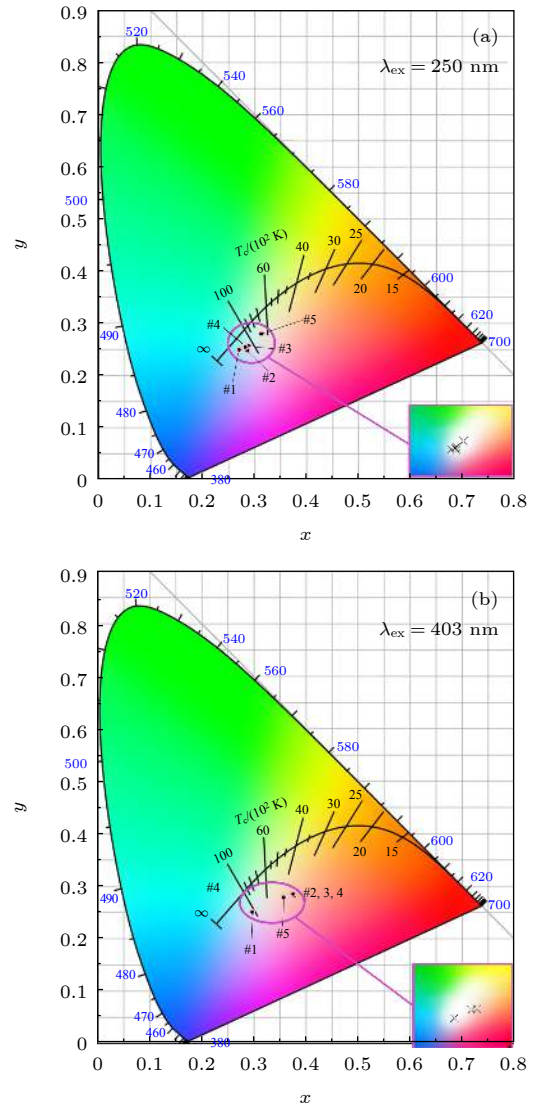


图 6 样品 NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  的色度图与色坐标 (a) 250 nm 激发下; (b) 403 nm 激发下

Fig. 6. Chromaticity diagrams and color coordinates of NLW: $x\text{Sm}^{3+}$ : (a) Excited at 250 nm; (b) excited at 403 nm.

活发光的色温调整有显著作用, 相对色温见表 3; 在近紫外光 403 nm 照射下: 样品 NLW:1%Sm<sup>3+</sup> 发射冷白光; 样品 NLW:2%Sm<sup>3+</sup>, NLW:3%Sm<sup>3+</sup> 和 NLW:4%Sm<sup>3+</sup> 发射暖白光; 而样品 NLW:5%Sm<sup>3+</sup> 发射的是中性白光, 对应色坐标位置如图 6(b) 所示.

### 5 能量传递过程

Sm<sup>3+</sup>和 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>能级图如图 7 所示, 并且标注出了可能的能量传递过程. WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在 250 nm 短紫外光激发下电子从 O<sup>2-</sup>的 2P<sup>6</sup>轨道跃迁到 W<sup>6+</sup>空的 5d<sup>0</sup>轨道, 形成价带和导带. 导带上这些高能电子一部分非辐射跃迁到 Sm<sup>3+</sup>亚稳态能级 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, 再经过一系列多声子弛豫过程到 Sm<sup>3+</sup>的 <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>, 之后便发生辐射跃迁, 形成 Sm<sup>3+</sup>的特征发射, 对应波长分别为 562, 597 和 644 nm. 另外一部分布居在导带上的高能电子则无辐射弛豫到较低能级 <sup>1</sup>T<sub>2</sub>, 再经过辐射跃迁, 回到价带 <sup>1</sup>A<sub>1</sub> (钨酸根基态), 形成钨酸根自激发光 [26], 对应发射分别为: 中心波长位于 408 nm 和 432 nm 的近紫外光, 位于 467 nm 的蓝光和位于 514 nm 的绿光.

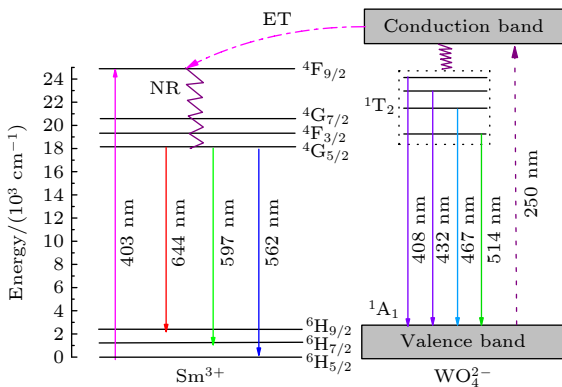


图 7 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>向 Sm<sup>3+</sup>能量转移过程  
Fig. 7. Energy transfer process from WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> to Sm<sup>3+</sup>.

通过荧光寿命可以更深入的研究荧光粉的发光性质, NLW:*x*Sm<sup>3+</sup>系列样品在激发波长为 403 nm, 监测波长为 644 nm 时的荧光衰减曲线如图 8 所示. 所得样品的荧光寿命衰减曲线均可用单指数公式进行拟合 [22,25]. 发光强度随时间的衰减曲线符合指数函数  $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ . 其中  $I$  表示样品在  $t$  时刻荧光强度,  $I_0$  表示  $t = 0$  时刻荧光强度,  $\tau$  为荧光寿命. 拟合计算出荧光粉的荧光寿命  $\tau$  均为毫

秒级, 说明该系列荧光粉具有较长的荧光寿命. 由图 8 可知, 随着 Sm<sup>3+</sup>掺杂浓度增加, 其荧光寿命变化并不明显, 但总体趋势是减小的. 其原因可能是随着 Sm<sup>3+</sup>掺杂浓度的提高, 离子间的距离减小, Sm<sup>3+</sup>之间能量传递速率变大, 使得无辐射弛豫速率变大, 整体寿命变短 [28,29].

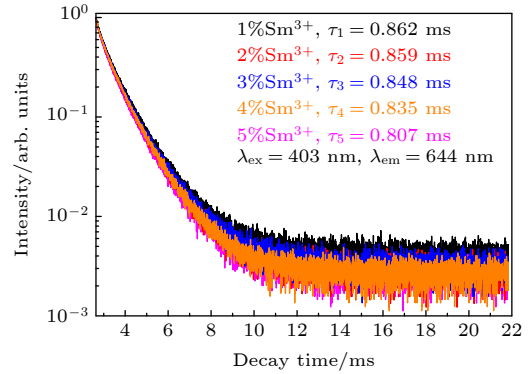


图 8 系列样品 NLW:*x*Sm<sup>3+</sup>中 Sm<sup>3+</sup>的衰减曲线与荧光寿命  
Fig. 8. Decay curves and fluorescence lifetimes of Sm<sup>3+</sup> in series NLW:*x*Sm<sup>3+</sup> sample.

### 6 能量传递类型

为了确认在 NLW 基质中 Sm<sup>3+</sup>离子浓度猝灭机制, 首先根据 (1) 式计算了在 NLW:2%Sm<sup>3+</sup>样品中 Sm<sup>3+</sup>离子的临界距离  $R_c$ :

$$R_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi CN} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

其中,  $N$  为 1 个单位晶胞中激活剂 Sm<sup>3+</sup>能够占据的阳离子位点数, 对于四方相晶体 NLW,  $N = 2$ ;  $C$  为临界浓度 (本实验中为 2%);  $V$  为 1 个晶胞的体积, 对 XRD 精修后 NLW:2%Sm<sup>3+</sup>的晶胞体积为  $V = 334.48(4) \text{ \AA}^3$ . 将相关数据代入 (1) 式, 算得  $R_c$  为 25.2  $\text{\AA}$ , 该临界距离  $R_c$  明显大于交换相互作用距离的理论最大值 5  $\text{\AA}$ , 但是小于电多极相互作用的最大距离 27  $\text{\AA}$ . 本计算结果虽然采用球形近似模型, 且假设 Sm<sup>3+</sup>的分布是均匀的, 计算值和实际距离之间会有差异, 但计算结果足以说明在 NLW:*x*Sm<sup>3+</sup>系列样品中, Sm<sup>3+</sup>离子间的能量传递应是电多极矩相互作用. 电多极相互作用又分为电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用, 对应电多极指数  $\theta$  分别为 6, 8 和 10. 根据 Dexter 理论, 样品的发光强度  $I$  与掺杂浓度  $x$  关系可以表示为 [30]

$$\frac{I}{x} = K[1 + \beta x^{\theta/3}]^{-1}, \quad (2)$$

其中,  $K$  和  $\beta$  是常数, 由于  $\beta x^{\theta/3} \gg 1$ , 所以 (2) 式又可表示为

$$\lg\left(\frac{I}{x}\right) = K' - \frac{\theta}{3} \lg(x), \quad (3)$$

其中,  $K' = \lg K - \lg \beta$  是常数,  $I$  为在 403 nm 激发下  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  的跃迁积分强度. 由于  $\text{Sm}^{3+}$  的临界浓度为 2%, 故选取  $\text{Sm}^{3+}$  的掺杂浓度分别为 2%, 3%, 4% 和 5% 4 个样品的上述对应数据, 线性拟合得到  $\text{Sm}^{3+}$  跃迁的  $\lg(I/x) - \lg(x)$  图, 如图 9 所示. 拟合得到直线斜率的值为  $-\theta/3 \approx -1.52$ , 约为 2, 故  $\theta \approx 6$ , 因此在 NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  样品中  $\text{Sm}^{3+}$  激活剂离子间的能量转移为电偶极-电偶极作用.

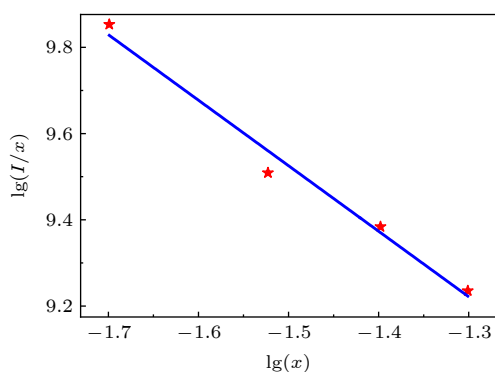


图 9 NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  的  $\lg(I/x)$  与  $\lg(x)$  关系曲线  
Fig. 9. Curve of  $\lg(I/x)$  versus  $\lg(x)$  for NLW: $x\text{Sm}^{3+}$ .

## 7 结 论

在本文中, 采用熔盐法制备 NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  系列荧光粉. 利用 X 射线衍射仪, 场发射扫描电镜和荧光分光光度计对所制备样品的晶体结构、形貌和发光性能进行了系统分析. 结果表明: 所制备的样品均为纯的四方相结构, 晶粒形貌为菱形薄片; 研究发现  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 时样品的光谱强度值最高; 在 NLW:2% $\text{Sm}^{3+}$  样品中, 能量传递的临界距离大约为 25.2 Å,  $\text{Sm}^{3+}$  离子间的能量猝灭类型为电偶极-电偶极相互作用. 利用紫外/近紫外激发, 钨酸根的自激活发射的蓝-绿光和  $\text{Sm}^{3+}$  离子特征发射的绿-黄-橙-红光混合, 得到了白光. 改变激发波长和  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度, NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  荧光粉发光颜色从冷白光、暖白光过渡到中性白光. 荧光粉具有较高的稳定性, 而且能被紫外/近紫外光有效地激发. 这些特性使得 NLW: $x\text{Sm}^{3+}$  荧光粉有望作为单离

子掺杂单一基质白光荧光粉潜在候选者, 是紫外激发的一种很有前途的材料.

## 参考文献

- [1] Guo W L, Deng J, Wang J L, Wang L, Tai J P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 247303 (in Chinese) [郭伟玲, 邓杰, 王嘉露, 王乐, 邵建鹏 2019 物理学报 **68** 247303]
- [2] Xia H, Lei L, Hong W Q, Xu S Q 2018 *J. Alloy Compd.* **757** 239
- [3] Su X N, Wan Y, Zhou Z X, Hu L L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 230701 (in Chinese) [苏小娜, 万英, 周芷萱, 胡莲莲 2017 物理学报 **66** 230701]
- [4] Jiang G C, Wei X T, Chen Y H, Duan C K, Yin M, Yang B, Cao W W 2015 *Mater. Lett.* **143** 98
- [5] Du P, Wu Y F, Yu J S 2018 *RSC Adv.* **12** 6419
- [6] Du P, Yu J S 2016 *Mater. Res. Bull.* **84** 303
- [7] Du P, Huang X Y, Yu J S 2018 *Chem. Eng. J.* **337** 91
- [8] Liang S S, Shang M M, Lin J 2018 *Acta Phys-Chem. Sin.* **34** 237 (in Chinese) [梁思思, 尚蒙蒙, 林君 2018 物理化学学报 **34** 237]
- [9] Cao X, Cao C C, Sun G Y, Jin P S 2019 *J. Inorg. Mater.* **34** 1145 (in Chinese) [曹逊, 曹翠翠, 孙光耀, 金平实 2019 无机材料学报 **34** 1145]
- [10] Tian L, Wang L X, Zhang L, Zhang Q T, Ding W H, Yu M X 2015 *J. Mater. Sci-Mater El.* **26** 8507
- [11] Hsu C H, Das S, Lu C H 2012 *J. Electro. Chem. Soc.* **159** 193
- [12] Meng J X, Yang C T, Chen Q Q 2010 *J. Lumin.* **130** 1320
- [13] Wu Z C, Liu J, Hou W G 2010 *J. Alloy Compd.* **498** 139
- [14] Du P, Yu J S 2017 *Dyes. Pigments.* **147** 16
- [15] Luwang M N, Ningthoujam R S, Srivastava S K 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 5326
- [16] Ren Y D, Lü S C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087804 (in Chinese) [任艳东, 吕树臣 2011 物理学报 **60** 087804]
- [17] Meng Q Y, Li M, Liu L F, Qu X R, Wan W L, Sun J T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 107804 (in Chinese) [孟庆裕, 李明, 刘林峰, 曲秀荣, 万维龙, 孙江亭 2012 物理学报 **61** 107804]
- [18] Liu Y, Jiang Y Y, Liu G X, Wang J X 2013 *Inorg. Chem.* **29** 277 (in Chinese) [刘艳, 姜莹莹, 刘桂霞, 王进贤 2013 无机化学学报 **29** 277]
- [19] Du P, Wu S Q, Yu J S 2016 *J. Lumin.* **173** 192
- [20] Jiang H X, Lü S C 2021 *Mater. Res. Bull.* **135** 111123
- [21] Li L L, Yang X Y, Li J Q, et al. 2020 *J. Lumin.* **173** 117377
- [22] Bi C H, Meng Q Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **19** 197804 (in Chinese) [毕长虹, 孟庆裕 2013 物理学报 **19** 197804]
- [23] Chanu T T T, Singh N R 2016 *J. Mater. Sci-Mater. El.* **28** 3909
- [24] Liu Y, Liu G X, Dong X T, Wang J X, Yu W S 2014 *RSC Adv.* **4** 58708
- [25] Cao R P, Xu H D, Peng D D, Jiang S H 2015 *Supperlattice Microst.* **88** 5
- [26] Zhai Y Q, Wang M, Zhao Q, Yang H L, Ding H H 2016 *J. Mater. Sci-Mater. El.* **27** 279
- [27] Durirajan A, Balaji D, Kavi Rasu K, et al. 2016 *J. Lumin.* **170** 743
- [28] Chen B Y, Liu Y H, Chen D D, Jiang Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3418 (in Chinese) [陈炳炎, 刘粤惠, 陈东丹, 姜中宏 2005 物理学报 **54** 3418]
- [29] Meng Q Y, Liu Z X, Sun W J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 097801 (in Chinese) [孟庆裕, 刘志鑫, 孙文军 2013 物理学报 **62** 097801]
- [30] Dexter D L, Schulman J H 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1063

# Synthesis and properties of $\text{Sm}^{3+}$ doped $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ single matrix white phosphors

Jiang Hong-Xi<sup>1)2)</sup> Lü Shu-Chen<sup>1)3)†</sup>

1) (*College of Physics and Optoelectronic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China*)

2) (*College of Science, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150027, China*)

3) (*Key Laboratory of Photoelectric Bandgap Materials, Ministry of Education, Harbin Normal University, Harbin 150025, China*)

( Received 14 March 2021; revised manuscript received 21 April 2021 )

## Abstract

Single ion doped single phase white emitting phosphors have some special advantages and great potential applications in the field of high quality LED lighting. This type of phosphors can effectively solve the problem of uneven particle dispersion and sedimentation in the white light scheme obtained by UV chip plus trichromatic phosphor, and solve the problems of the luminescence and reabsorption between phosphors and the regulation of trichromatic ratio. A comparison of the single-ion doping luminescent material with the multi-ion doping system shows that the single-ion doping luminescent material is simpler in both preparation process and luminescence color adjustment, which can achieve higher color rendering index, more easily controlled color temperature and closer to the color coordinates of white light.

According to the principle of colorimetry and luminescence, light of two or more wavelengths may be combined to obtain white light emission. Under the UV excitation, the  $\text{Sm}^{3+}$  ions emit relatively strong green, yellow, orange and red light at 580–670 nm. Under UV excitation, the broadband spectrum of  $\text{WO}_4^{2-}$  self-activated emission covers almost the whole visible region, but the blue-green light is strong in the short wavelength region and the yellow-orange-red light is weak in the long wavelength region. When  $\text{Sm}^{3+}$  ions are doped into tungstate,  $\text{Sm}^{3+}$  ions' luminescence can effectively supplement the weak luminescence intensity of tungstate in the long-wave region, and white light can be obtained. Under the excitation of 250 nm, the phosphor emits cold white light, and warm white light under the excitation of 403 nm. The experimental results show that  $\text{Sm}^{3+}$  ions have a significant effect on the correlated color temperature adjustment of self-activated luminescence of NLW phosphors. All the prepared samples are crystallized into the tetragonal crystal phase structures and that their morphologies present rhombic sheet. By analyzing the experimental data, the type of energy transfer between  $\text{Sm}^{3+}$  ions is determined to be electrical dipole–electrical dipole interaction. The NLW:  $x\text{Sm}^{3+}$  phosphor has high stability and can be effectively excited by ultraviolet/near-ultraviolet light, which can be used as a potential candidate of single matrix single-ion doped white phosphors.

**Keywords:**  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ :  $\text{Sm}^{3+}$ , photoluminescence, white light phosphors

**PACS:** 78.55.Hx, 78.55.–m

**DOI:** [10.7498/aps.70.20210493](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210493)

† Corresponding author. E-mail: [hsdlsc63@126.com](mailto:hsdlsc63@126.com)