

CaWO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> 荧光粉的发光性质及其能量传递机理\*

毕长虹 孟庆裕†

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 光电带隙材料省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150025)

(2013年5月26日收到; 2013年6月21日收到修改稿)

采用沉淀法制备了不同 Sm<sup>3+</sup> 掺杂浓度的白钨矿结构 CaWO<sub>4</sub> 荧光粉材料. 对 CaWO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> 材料的光致发光性质的研究表明, 在 404 nm 光照下样品可以实现色纯度较高的红光发射, 而短波紫外 240 nm 光照下除 Sm<sup>3+</sup> 的特征发射外还能观察到 CaWO<sub>4</sub> 自激发发射, 能够获得较强的白光; 实验发现 Sm<sup>3+</sup> 掺杂浓度为 2% 时样品的发光强度最高; 通过对实验数据的分析确定了 Sm<sup>3+</sup> 之间的能量传递类型为电偶极-电偶极相互作用, 并计算了能量传递的临界距离大约为 2.0 nm.

**关键词:** 光致发光, CaWO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>, 荧光寿命, 能量传递

**PACS:** 78.55.-m, 78.20.-e

**DOI:** 10.7498/aps.62.197804

## 1 引言

钨酸盐材料具有优良的光学、电磁学性质和化学稳定性, 在显示、照明和光通信等领域有着广泛的应用<sup>[1-5]</sup>, 在钨酸盐体系材料中一些稀土离子在蓝光和近紫外波段具有较强的 4f—4f 跃迁吸收, 并能转化成较强的可见光发射, 有潜力应用于白光 LED 用荧光粉, 所以近年来稀土离子掺杂钨酸盐材料也成为了研究者们关注的领域<sup>[6-10]</sup>. Sm<sup>3+</sup> 的 4f—4f 跃迁吸收位于近紫外区和蓝光区, 并将能够吸收的能量转化为高色纯度的红光发射, 对 Sm<sup>3+</sup> 掺杂的钨酸盐材料的发光性质的研究对解释稀土离子在钨酸盐材料中的发光行为, 寻找性能优良的钨酸盐体系发光材料具有一定的学术和应用意义. 因此, 本论文中我们采用了沉淀法制备了不同 Sm<sup>3+</sup> 掺杂浓度的 CaWO<sub>4</sub> 荧光粉材料. 通过样品的 X 射线衍射 (XRD) 和场发射扫描电镜 (SEM) 照片的观察和分析, 对样品的结构和形貌进行了表征. 测量了各样品的激发光谱和发射光谱, 绘制了 Sm<sup>3+</sup> 发光浓度猝灭曲线并判断了能量传递类型, 计算了 Sm<sup>3+</sup> 之间能量传递的临界距离和色坐标,

对 Sm<sup>3+</sup> 掺杂 CaWO<sub>4</sub> 荧光粉的光致发光性质进行了详细的研究.

## 2 实验

沉淀法具有操作简单、掺杂均匀、形貌规则、合成周期短等优点, 被广泛应用于稀土掺杂氧化物材料的制备. 在本工作中, 我们通过大量的实验总结出用沉淀法制备 Sm<sup>3+</sup> 掺杂 CaWO<sub>4</sub> 荧光粉材料的反应条件. 具体的方法是把 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与 Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 按所需比例 ([Sm<sup>3+</sup>]+[Ca<sup>2+</sup>]) 总物质的量为 0.005 mol) 放入 20 ml 去离子水中, 用浓硝酸调整溶液 pH 值为 3 左右, 配置成混合溶液. 再取相应物质量的 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶于 50 ml 去离子水中, 并且用氨水调节溶液 pH 值为 10. 将之前配置好的混合溶液缓慢滴入 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 溶液中, 并同时搅拌, 此时有白色沉淀物生成. 待混合溶液全部滴入后, 将此白色悬浊液继续搅拌 1 h, 使反应进行完全; 然后再将此白色沉淀物用去离子水洗涤数遍之后从水中离心分离出来, 放入干燥箱, 在 80 °C 的条件下干燥 3 h; 最后将干燥后的沉淀物放入马弗炉中 800 °C 烧结 2 h 即可获得 Sm<sup>3+</sup> 掺杂 CaWO<sub>4</sub> 荧光粉样品. 通过以上方法, 我们制备了不

\* 国家自然科学基金(批准号: 51002041)、黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划(批准号: 1252G032)和哈尔滨师范大学青年学术骨干资助计划(批准号: 11KXQ-06)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: qingyumeng163@163.com

同  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{CaWO}_4$  样品,  $\text{Sm}^{3+}$  的摩尔浓度为 0.5%—10%.

样品的 XRD 谱由日本 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪测得 ( $\text{Cu } K_{\alpha}$  射线  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), 激发光谱和发射光谱由英国 EDINBURGH-LFS920 荧光光谱仪测得; 荧光衰减曲线由日本 HITACHI F-4600 荧光光谱仪 (包含瞬态组件) 测得.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 材料结构和形貌的表征

图 1 为  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 和 10% 的  $\text{CaWO}_4$  样品的 XRD 谱. 从图 1 中可以看出, 我们制备出的钨酸钙样品与 JCPDS card #77-2233 一致, 为体心四方相, 是标准的白钨矿结构. 样品的 XRD 谱中没有观察到杂质衍射峰, 这说明我们制备的样品是纯相的. 图 2 为  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 和 10% 的  $\text{CaWO}_4$  荧光粉的扫描电镜照片, 从图 2 可也看出, 该样品颗粒近似于球形, 粒径约 2—3  $\mu\text{m}$ .

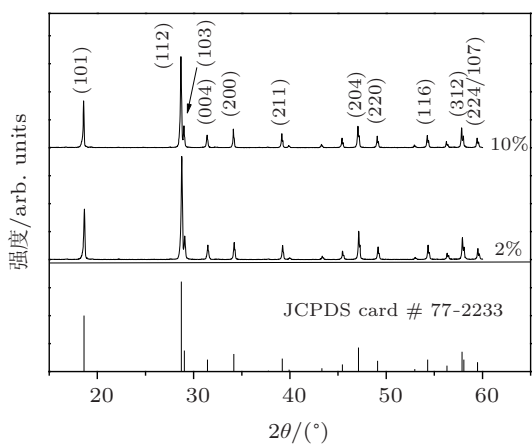


图 1  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 和 10% 的  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品的 XRD 谱

#### 3.2 材料光致发光性质

图 3 为监测波长 647 nm 时,  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 的  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品的激发光谱. 从图中我们可以看出该激发谱是由两部分组成, 一部分是 210 nm 到 270 nm 的宽带, 这部分宽带是  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$  和  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$  电荷迁移带叠加而成 [11,12]; 另一部分是 300 nm 到 420 nm 窄带, 这个范围内的线状激发峰来自于  $\text{Sm}^{3+}$  的 4f—4f 跃迁, 从左到右依次为 344 nm 处的  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2}$ , 362 nm 处的  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$ , 375 nm 处的  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$

${}^4\text{P}_{7/2}$  和 404 nm 处的  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$  ( ${}^4\text{L}_{13/2}$ ) 跃迁 [13,14], 最强的 4f—4f 激发峰位于 404 nm 处.

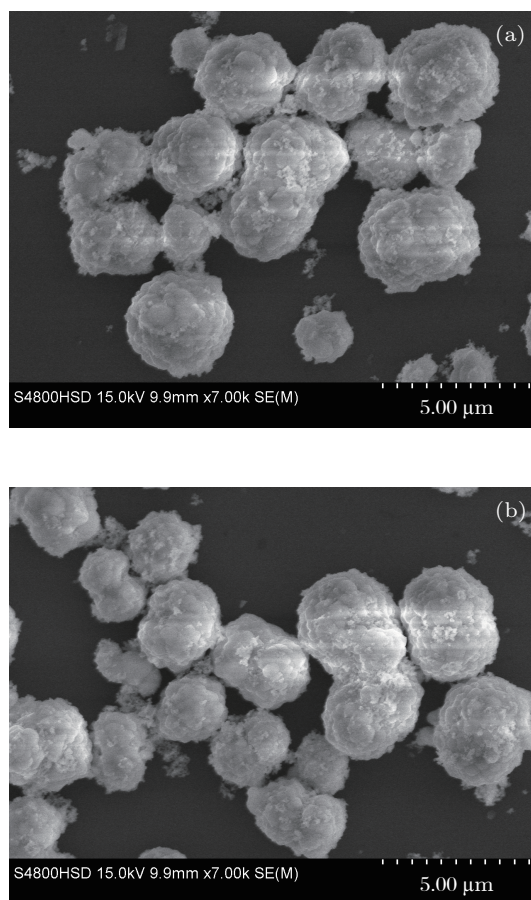


图 2 不同  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品的 SEM 照片 (a) 2%; (b) 10%

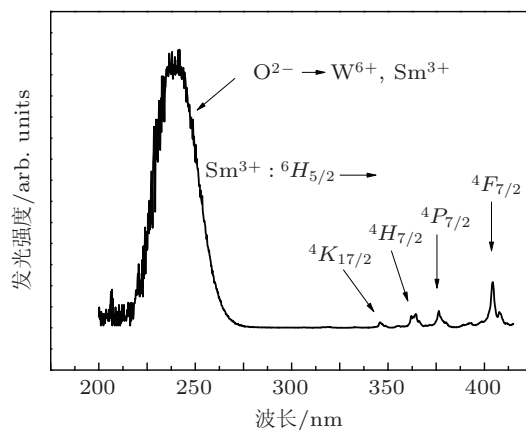


图 3  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 时样品  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  的激发光谱, 监测波长 647 nm

图 4(a) 为 404 nm 光照下不同浓度  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂  $\text{CaWO}_4$  样品的发射光谱. 我们可以看到, 随着  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度增加其发光强度逐渐增强, 当  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 时达到最大值, 之后继续增加  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度, 其发光强度逐渐减弱. 图 4(b)

为 404 nm 光照下  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度是 2% 时样品的发射光谱, 该发射光谱包含了四个明显的发射峰位于 564 nm, 608 nm, 647 nm 和 708 nm, 对应的分别是  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  和  $11/2$ ) 跃迁 [15]. 并且从所有发射光谱图中可以发现, 随着  $\text{Sm}^{3+}$  浓度的增加谱线形状基本不变. 从图中我们还可以看出  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  发光强度最强, 所以对其强度进行积分, 得到图 4(a) 插图, 即  $\text{Sm}^{3+} {}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  跃迁红色发光的浓度猝灭曲线.

图 5(a) 为短波紫外 240 nm 光照下不同  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{CaWO}_4$  样品的发射光谱. 与 404 nm 光照时相同, 在  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 时发光强度最强, 不同的是 240 nm 光照下  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品的

发射光谱存在  $\text{CaWO}_4$  的自激发发射, 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  $\text{Sm}^{3+}$  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, 这说明在  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品中  $\text{WO}$  与  $\text{Sm}^{3+}$  之间存在着能量的传递. 图 5(b) 为 240 nm 光照下  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度是 2% 时的发射光谱. 除来自于  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  和  $11/2$ ) 跃迁发光外, 还可以观察到  $\text{CaWO}_4$  的 350—550 nm 的宽带自激发发射. 由于  $\text{CaWO}_4$  自激发发射涵盖蓝、绿光波段, 而稀土离子  $\text{Sm}^{3+}$  有较强的红色本征发光, 所以当  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂到一定浓度时, 可使红、绿、蓝三基色光达到一定比例, 样品将发出白光.

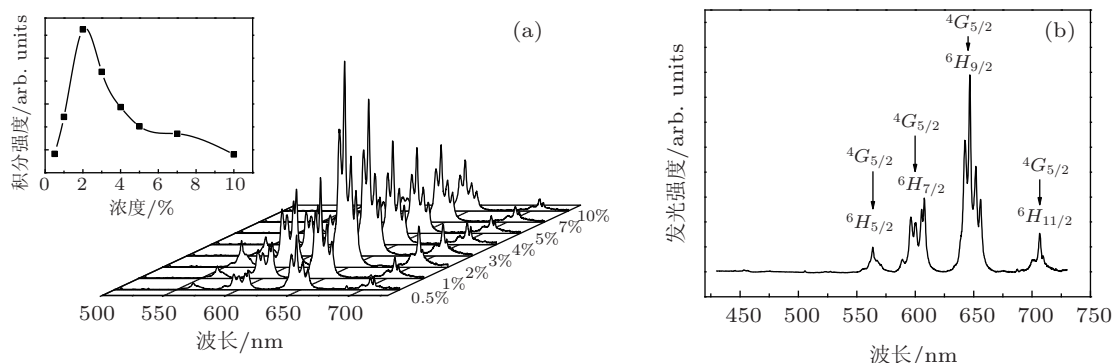


图 4 404 nm 光照下  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品的发射光谱 (a) 为所有发射谱, 插图是  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  跃迁发射的浓度猝灭曲线; (b)  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 时的发射谱

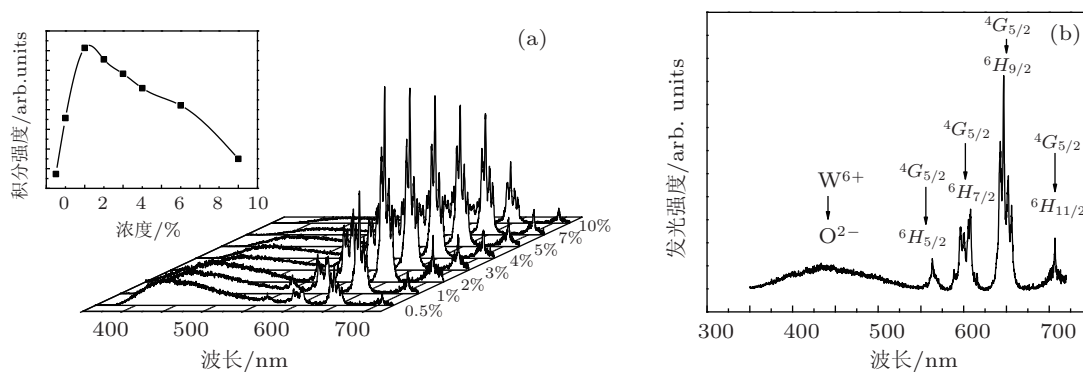


图 5 240 nm 光照下  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品的发射光谱 (a) 为所有发射谱, 插图是  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  跃迁发射的浓度猝灭曲线; (b)  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 时  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品的发射谱

### 3.3 CIE(Commission International de l'Eclairage) 色坐标的计算

我们计算了蓝光 (近紫外) 404 nm 和短波紫外 240 nm 光照下不同  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{CaWO}_4$  荧光粉材料的色坐标值, 并记录在表 1 和 2 中. 从表 1 中我们可以看出, 蓝光 404 nm 光照下的  $\text{CaWO}_4$  样品随着  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度升高, 其  $x, y$  值几乎不变

( $x \approx 0.63, y \approx 0.37$ ), 都处于红光区. 我们将  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 标注在色坐标图中 (如图 6 所示), 并与  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  商品红粉的色坐标 (0.64, 0.34)[4] 进行了比较, 404 nm 光照下  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  的色坐标值与其非常接近. 通过表 2 可以发现, 短波紫外 240 nm 光照时, 随着  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度升高  $x$  (红光成分) 值和  $y$  (绿光成分) 值都在逐渐增大, 随着  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度的增加, 发光颜色从蓝光区逐渐移向红光

区, 并且在  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 1%, 2% 和 3% 时落在白光区内,  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 时的白光最佳. 另外图 6 中还给出了 YAG:Ce 黄光荧光粉的色坐标值 (0.461, 0.525)<sup>[4]</sup>. 通过色坐标值的比较可以看出,  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  在蓝光 (近紫外) 光照下发出色纯度较高的红光. 而在短波紫外光 240 nm 光照下, 由于存在  $\text{CaWO}_4$  的自激发发射, 能够发出白光, 有可能用作短波紫外光激发的白光荧光粉.

表 1 404 nm 光照下不同  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度  $\text{CaWO}_4$  荧光粉材料的色坐标值

$\text{Sm}^{3+}$ 掺杂浓度/mol%	$x$	$y$
0.5	0.623	0.375
1	0.628	0.370
2	0.627	0.372
3	0.631	0.368
4	0.627	0.371
5	0.627	0.372
7	0.628	0.371
10	0.627	0.371

表 2 240 nm 光照下不同  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度  $\text{CaWO}_4$  荧光粉材料的色坐标值

$\text{Sm}^{3+}$ 掺杂浓度/mol%	$x$	$y$
0.5	0.240	0.209
1	0.318	0.243
2	0.391	0.271
3	0.427	0.286
4	0.434	0.289
5	0.444	0.295
7	0.477	0.310
10	0.422	0.293

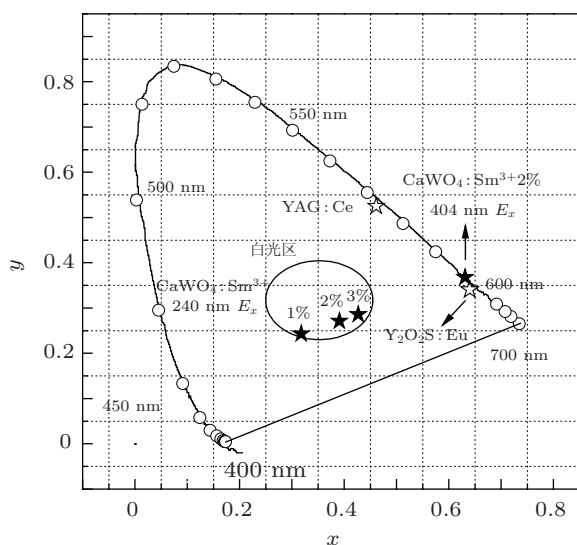


图 6  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品的 CIE 色坐标

### 3.4 能量传递类型的判断和临界距离的计算

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. 文献 [16] 报道了离子中心发光强度和掺杂浓度之间的关系, 并且近年来的研究也证实了这一理论的正确性<sup>[17,18]</sup>. 按照文献 [16] 中的理论, 发光强度  $I$  与掺杂浓度  $C$  有如下关系:

$$I \propto a^{(1-s/d)} \Gamma(1+s/d), \quad (1)$$

式中

$$a = C\Gamma(1-d/s)[X_0(1+A)/\gamma]^{d/s}, \quad (2)$$

上述公式中的  $\gamma$  是发光中心 (能量传递中的供体) 的固有跃迁概率;  $s$  是电多极指数,  $s = 6, 8, 10$  时分别代表电偶极-电偶极, 电偶极-电四极, 电四极-电四极相互作用,  $s = 3$  时代表交换相互作用;  $d$  是能量传递的维度, 在这里  $d = 3$ ;  $C$  是掺杂浓度;  $A$  和  $X_0$  是常数;  $\Gamma(1+s/d)$  是  $\Gamma$  函数. 通过 (1) 式和 (2) 式可以导出如下等式:

$$\log\left(\frac{I}{C}\right) = -\frac{s}{d}\log C + \log f. \quad (3)$$

在这里  $f$  与稀土离子掺杂浓度  $C$  无关的项.  $\log(I/C)-\log(C)$  关系图如图 7 所示, 实心三角形代表 404 nm 光照时, 空心三角形代表 240 nm 光照时的实验数据点. 从图中我们可以观察到,  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度较低的前三个点, 它们的  $\log(I/C)$  值比较接近, 这说明当  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度较低时, 能量传递不明显, 其发光强度随着  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度增加处于线性增强阶段. 而当  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度大于 2% 时,  $\log(I/C)$  数值开始下降, 这表明能量传递开始对发光强度有显著的猝灭作用. 将其明显猝灭 (下降) 部分根据 (3) 式进行直线拟合 (拟合结果见图 7 中的实线). 通过拟合结果可知: 短波紫外 240 nm 光照时斜率为  $-1.860$ ; 蓝光 404 nm 光照时斜率为  $-1.858$ . 因此, 无论是蓝光光照还是短波紫外光照,  $-s/d \approx -2$ , 即  $s = 6$ , 所以  $\text{Sm}^{3+}$  之间能量传递类型均为电偶极-电偶极相互作用为主. 在  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  材料的浓度猝灭可能是由  $\text{Sm}^{3+} ({}^4G_{5/2}, {}^6H_{9/2}) \rightarrow ({}^6F_{5/2}, {}^6F_{11/2})$

电偶极-电偶极相互作用能量传递类型的交叉弛豫引起的 [14,19].

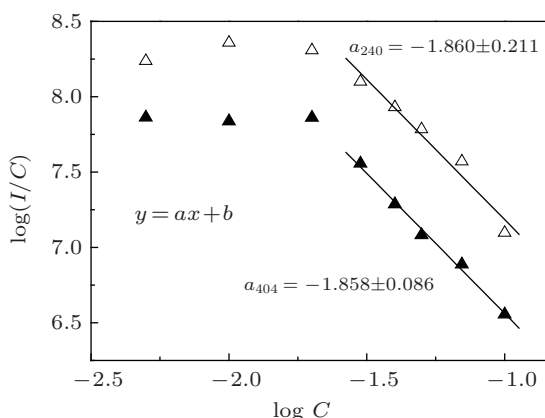


图7 拟合  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  能级对应  $\log(I/C)$  与  $\log(C)$  关系, 实心三角形代表 404 nm 光照, 空心三角形为 240 nm 光照, 直线代表拟合结果

为了验证能量传递类型的判断结果, 我们研究了不同浓度样品  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  跃迁 647 nm 发光的荧光衰减过程. 研究发现在低掺杂浓度时 (低于 2%), 发光强度呈现单 e 指数衰减趋势, 用单 e 指数对浓度为 0.5% 样品的荧光衰减曲线进行拟合 (见图 8, 方形空心点代表实验测试数据, 实线为拟合结果, 纵坐标为对数坐标), 得到  $^4\text{G}_{5/2}$  能级发光的荧光寿命为  $\tau = 1.163 \pm 0.005$  ms, 拟合曲线与实验数据符合得很好, 这说明此时  $\text{Sm}^{3+}$  之间的能量传递不明显.

随着掺杂浓度的提高,  $\text{Sm}^{3+}$  之间开始出现明显的能量传递, 样品荧光衰减逐渐偏离单 e 指数衰减过程. 我们通过  $I-H$  模型来解释能量传递存在时的荧光衰减过程. 根据  $I-H$  模型 [18,20],  $t$  时刻样品的发光强度  $I(t)$  可以表示为

$$I(t) = I_0 \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} - \alpha \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s} \right]. \quad (4)$$

上式中  $I_0$  是  $t = 0$  时的发光强度;  $\tau_0$  是发光中心在不存在能量传递时的固有寿命;  $s$  代表电多极相互作用指数, 取值意义与 (2) 式中相同;  $\alpha$  为包含能

量传递速率的参数. 根据 (4) 式对能量传递显著的  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度 10% 样品的荧光衰减曲线进行拟合, 拟合结果如图 8 所示, 圆形空心点代表实验测试数据, 实线为拟合曲线. 拟合结果中  $s = 5.977 \pm 0.387$ , 约等于 6, 这与前面判断的  $\text{Sm}^{3+}$  之间能量传递相互作用类型时所得的结果相一致, 进一步证实了其能量传递类型为电偶极 - 电偶极相互作用. 另外, 根据拟合结果, 没有能量传递时  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2}$  能级固有寿命为  $\tau_0 = 1.198 \pm 0.035$  ms, 与低浓度 (0.5%) 时按单 e 指数衰减拟合所得到的荧光寿命接近.

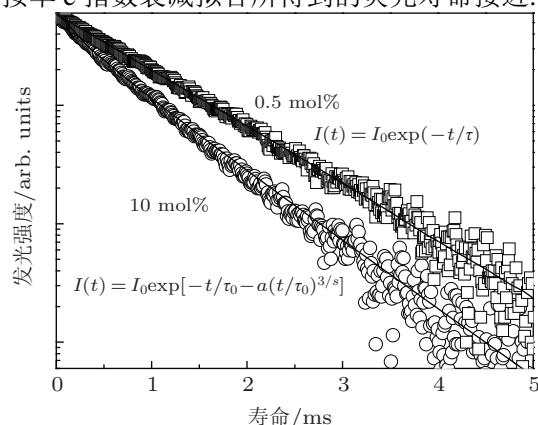


图8  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 0.5% 和 10% 的  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品荧光衰减曲线 (404 nm 光照, 监测 647 nm 发射光), 空心点为实验数据, 实线为拟合出结果

由于高掺杂浓度样品的荧光衰减为非单 e 指数过程, 所以我们用平均寿命  $\tau'$  来表示不同掺杂浓度样品  $^4\text{G}_{5/2}$  能级发光的荧光寿命, 表达式如下:

$$\tau' = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}, \quad (5)$$

式中  $t$  代表激发终止后的时间,  $I(t)$  表示  $t$  时刻的发光强度 [17]. 利用荧光衰减曲线可以计算出各样品的平均寿命, 计算结果见表 3. 从表 3 中的数据可以看出样品发光的平均寿命随掺杂浓度的增加明显缩短, 这是因为掺杂浓度的提高增大了  $\text{Sm}^{3+}$  之间能量传递速率, 所以使  $^4\text{G}_{5/2}$  能级的荧光寿命变短.

表3 不同  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  荧光粉材料发光的平均寿命

$\text{Sm}^{3+}$ 浓度/mol%	0.5	1	2	3	4	5	7	10
$\tau/\text{ms}$	1.112	1.099	1.034	0.899	0.810	0.753	0.687	0.650

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, 电

多极相互作用的有效距离比交换相互作用的有效距离更长. 在电多极相互作用的情况下, 能量传递可以发生在相隔距离为几纳米的离子之间, 而交换

相互作用的有效作用距离只有几个埃. 稀土离子能量传递的临界距离可以表示为<sup>[21]</sup>

$$D_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi CN} \right)^{1/3}, \quad (6)$$

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  $\text{CaWO}_4$  晶体,  $N = 4$ ,  $V = 312.64 \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  的猝灭浓度  $C = 0.02$ . 代入公式中可以得出  $D_c \approx 2.0 \text{ nm}$ , 符合电多极相互作用(本材料中主要为电偶极-电偶极相互作用)范围, 这也说明在  $\text{CaWO}_4$  晶体中  $\text{Sm}^{3+}$  的猝灭浓度为 2% 是合理的.

## 4 结论

在本工作采用沉淀法制备了不同  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂

浓度的  $\text{CaWO}_4$  荧光粉材料, 通过 X 射线衍射仪 (XRD) 和场发射扫描电镜 (FE-SEM) 对样品的结构和形貌进行了表征, 证明所得样品晶格为体心四方结构. 对样品光致发光性质的研究表明,  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  中最佳掺杂浓度为 2%, 引起浓度猝灭的能量传递类型为电偶极-电偶极相互作用, 能量传递的临界距离为 2 nm,  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4G_{5/2}$  发光能级的固有寿命为  $\tau_0 = 1.198 \text{ ms}$ . 404 nm 光照下  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  可以实现  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  跃迁的红色发光, 发光色纯度接近商用红光荧光粉. 另外  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  荧光粉在 240 nm 短波紫外光光照下存在明显的  $\text{CaWO}_4$  自激发蓝光发射带, 当  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为 2% 时, 可以实现较好的白光发射.

- 
- [1] Ryu J H, Bang S Y, Kim W S, Park G S, Kim K M, Yoon J W, Shim K B, Koshizaki N 2007 *J. Alloys Compd.* **441** 146
- [2] Chen G X, Zhang Q Y, Zhao C, Shi D M, Jiang Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1321 (in Chinese) [陈敢新, 张勤远, 赵纯, 石冬梅, 姜中宏 2010 物理学报 **59** 1321]
- [3] Longo V M, Orhan E, Cavalcante L S, Porto S L, Espinosa J W M, Varela J A, Longa E 2007 *Chem. Phys.* **334** 180
- [4] Feng X H, Meng Q Y, Sun J T, Lü S C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037806 (in Chinese) [冯晓辉, 孟庆裕, 孙江亭, 吕树臣 2011 物理学报 **60** 037806]
- [5] Meng Q Y, Zhang Q, 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, 张庆, 李明, 刘林峰, 曲秀荣, 万维龙, 孙江亭 2012 物理学报 **61** 107804]
- [6] Kodaira C A, Britoa H F, Malta O L, Serrac O A 2003 *J. Lumin* **101** 11
- [7] Jia P Y, Liu X M, M Yu, Luo Y, Fang J, Lin J 2006 *Chem Phys Lett.* **424** 358
- [8] Kodaira C A, Brito H F., Felinto M C F C 2003 *J. Solid State Chem.* **171** 401
- [9] Tian Y, Chen B J, Yu H Q, Hua R N 2011 *J. Colloid Interface Sci.* **360** 586
- [10] Tanabe S, Hayashi H, Hanada T, Onodera N 2002 *Opt. Mater.* **19** 343
- [11] Yang H M, Wang Z L, Gong M L, Liang H B 2009 *J. Alloys Compd.* **488** 331
- [12] Li C X, Lin C K, Liu X M, Lin J 2008 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** 1183
- [13] Xia Z G, Chen D M 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 1397
- [14] Tian Y, Liu Y, Hua R N, Na L Y, Chen B J 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 59
- [15] Jin Y, Hao Z D, Zhang X, Luo Y S, Wang X J, Zhang J H 2011 *Opt. Mater.* **33** 1591
- [16] Huang S H, Lou L R 1990 *Chin. J. Lumin* **11** 1 (in Chinese) [黄世华, 楼立人 1990 发光学报 **11** 1]
- [17] Meng Q Y, Chen B J, Xu W, Yang Y M 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 093505
- [18] Tian Y, Chen B J, Tian B N, Hua R N, Sun J S 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 6096
- [19] Suhasini T, Kumar J S, Sasikala T, Jang K, Lee H S, Jayasimhadri M, Jeong J H, Yi S S, Moorthy L R 2009 *Opt. Mater.* **31** 1167
- [20] Inokuti M, Hirayama F 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 1978
- [21] Blasse G 1986 *J. Solid State Chem.* **62** 207

# Luminescent properties and energy transfer mechanism of $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphors\*

Bi Chang-Hong Meng Qing-Yu<sup>†</sup>

(Key Laboratory for Photonic and Electric Bandgap Materials, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

(Received 26 May 2013; revised manuscript received 21 June 2013)

## Abstract

The scheelite-structured  $\text{CaWO}_4$  phosphors doped with different concentrations of  $\text{Sm}^{3+}$  were prepared by precipitation method. Photoluminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{CaWO}_4$  samples were studied. Results indicate that red light emission of  $\text{Sm}^{3+}$  with higher color purity in the samples can be excited by 404 nm blue light. There are 4f–4f intrinsic emission of  $\text{Sm}^{3+}$  and a strong self-excitation emission of  $\text{CaWO}_4$  when excited by 240 nm short-wave ultraviolet, and the white light emission can be obtained. Experiments show that the best  $\text{Sm}^{3+}$  doping concentration is 2%. The energy transfer type between  $\text{Sm}^{3+}$  ions was determined to be the electric dipole–electric dipole interaction and the critical energy transfer distance ( $D_c$ ) was calculated to be 2.0 nm.

**Keywords:** photoluminescence,  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ , fluorescent lifetime, energy transfer

**PACS:** 78.55.–m, 78.20.–e

**DOI:** 10.7498/aps.62.197804

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51002041), the Foundation for Young Key Scholars of Higher Education Institution of Heilongjiang Province, China (Grant No. 1252G032), and the Foundation for Young Key Scholars of Harbin Normal University (Grant No. 11KXQ-06).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: qingyumeng163@163.com