

$\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发光特性和能量传递

苏小娜 万英 周芷萱 吐沙姑阿不都吾甫 胡莲莲 艾尔肯斯地克

Luminescence properties and energy transfer of  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  phosphor

Su Xiao-Na Wan Ying Zhou Zhi-Xuan TushaguAbuduwufu Hu Lian-Lian AierkenSidike

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 230701 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.230701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.230701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I23>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型干涉高光谱成像系统的光束剪切特性分析

Beam shearing characteristic analysis of interferometric hyperspectral imaging system

物理学报.2017, 66(19): 190704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.190704>

基于孔径分割与视场分割的通道型成像光谱偏振技术

Channeled spectropolarimetry based on division of aperture and field of view

物理学报.2016, 65(8): 080703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.080703>

基于指数再生窗 Gabor 框架的窄脉冲欠 Nyquist 采样与重构

Sub-Nyquist sampling and reconstruction of short pulses based on Gabor frames with exponential reproducing windows

物理学报.2015, 64(7): 070701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.070701>

差分偏振干涉成像光谱仪 II. 光学设计与分析

The polarization-difference interference imaging spectrometer-II. optical design and analysis

物理学报.2014, 63(11): 110705 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.110705>

一种面向信息带宽的频谱感知方法研究

Investigation of information bandwidth oriented spectrum sensing method

物理学报.2014, 63(3): 030701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.030701>

# 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\*

苏小娜 万英 周芷萱 吐沙姑·阿不都吾甫 胡莲莲 艾尔肯·斯地克†

(新疆师范大学, 新疆矿物发光材料及其微结构实验室, 乌鲁木齐 830054)

(2017年4月27日收到; 2017年7月25日收到修改稿)

利用高温固相法合成 Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 系列荧光粉末, 研究了 Sm<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 掺杂对 Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> 晶体结构的影响、材料发光特性以及存在的能量传递现象. X射线衍射结果表明 Sm<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 单掺及共掺样品均为单相的 Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> 结构, 晶体结构没有改变. Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> 荧光样品在 404 nm 激发波长下呈现峰峰值为 602 nm 的橙红色荧光, 来源于 <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub> 跃迁. Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 荧光样品在 395 nm 激发波长下发射出峰峰值为 613 nm 的红色荧光. 对光谱和荧光寿命的测试和分析结果表明 Sm<sup>3+</sup> 与 Eu<sup>3+</sup> 之间存在能量传递, 通过理论计算得到 Sm<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 之间的能量传递临界距离为 1.36 nm, 相互作用形式为电四极-电四极相互作用. 随着 Eu<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加, 能量传递效率也逐渐提高至 20.6%.

**关键词:** Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, 红色发光材料, 能量传递

**PACS:** 07.05.Hd, 07.60.Rd, 06.60.Ei

**DOI:** 10.7498/aps.66.230701

## 1 引言

在过去几年中, 稀土离子掺杂硼酸盐、铝酸盐等的荧光粉材料得到广泛的研究<sup>[1,2]</sup>. 与传统的基质发光材料相比, 硅酸盐结构具有化学稳定性、防水性、耐热性、耐腐蚀性好, 以及制作成本低、激发光谱范围宽等特点, 因而在节能灯、白光发光二极管(LED)、显示器领域具有广泛的应用, 引起了诸多关注<sup>[3-5]</sup>. 将具有硅酸盐结构的 Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> 作为基质的研究也在逐渐深入. 2011年 Shi 等<sup>[6]</sup> 首次研究了 Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 的荧光性质, 其良好的色彩饱和度和高量子效率表明该荧光粉在发光二极管中有潜在的应用价值. 2012年卓芳平等<sup>[7]</sup> 研制了 Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:R (R = Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>) 荧光材料, 探索了其在紫外光激发下的发光特性. 2013年 Xie 等<sup>[8]</sup> 发现 Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 荧

光样品中 Eu<sup>3+</sup> 占据了两种格位, 表征了其样品结构并对其荧光性质进行分析. 2014年 Liu 等<sup>[9]</sup> 制备了 Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> 可调谐蓝光荧光粉. Sm<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 是稀土离子中两种重要的红光激活剂离子, Sm<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 的能级结构相似. 关于 Sm<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 单掺体系的光谱性质研究报道比较多. 最近, 一些文献报道了不同基质中共掺 Sm<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 后材料的能量传递和荧光性质<sup>[10-18]</sup>. 随着对可见光和激光、LED、光学信息转换和红光荧光粉需求的上升, Sm<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 发挥了越来越重要的作用, 但关于 Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 荧光性能的研究报道甚少. 本文利用高温固相法合成一系列 Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 红色荧光粉, 研究了其光致发光性能, 探讨了该基质中 Sm<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 之间的能量传递机理, 使 Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 有望成为白色 LED 中发出红光的物质.

\* 国家自然科学基金(批准号: 11464045)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: aierkenjiang@sina.com

## 2 实验

### 2.1 荧光粉制备

利用高温固相法制备以下荧光材料:  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ :  $x\%\text{Sm}^{3+}$  ( $x\%$ 为掺杂原子数分数, 即掺杂浓度, 下同;  $x = 0.5, 1, 2, 3, 4$ ),  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ :  $y\%\text{Eu}^{3+}$  ( $y = 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 14$ ),  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ :  $2\%\text{Sm}^{3+}$ ,  $y\%\text{Eu}^{3+}$  ( $y = 0.5, 1, 2, 4, 8, 12$ ) 系列荧光粉. 用 AL104 型电子天平称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (均为分析纯试剂), 并将这些试剂放入玛瑙研钵中充分研磨. 在研磨过程中为使原料混合均匀, 放入适量无水乙醇, 再将磨好的原料装入刚玉坩埚并放入箱式电阻炉, 在空气气氛下于  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  高温煅烧 3 h. 煅烧完成后使样品迅速冷却至室温, 再次进行研磨得到测量用粉末.

### 2.2 测试方法

采用日本岛津 XRD-6100 型粉末衍射仪进行物相鉴定和结构分析. 测试条件如下: X 光源为  $\text{Cu-K}\alpha$  射线 (波长  $\lambda = 0.154178\text{ nm}$ ), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 30 mA, 扫描  $2\theta$  范围为  $10^\circ\text{--}70^\circ$ , 扫描速度为  $5\text{ }^\circ/\text{min}$ . 样品的激发、发射光谱和荧光寿命使用英国爱丁堡 FLS920 型稳态/瞬态荧光光谱仪测量, 其测量范围为 250—900 nm. 在测量过程中用 450 W 氙灯 (Ushio UXL-500D) 作为激发光源. 根据实验需求选取适当的滤光片放置在观测光栅入口处以消除激发光源的杂散光. 所有测试均在室温下进行.

## 3 结果与讨论

### 3.1 X 射线衍射分析

图 1 为样品  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ : $x\%\text{Sm}^{3+}$ ,  $y\%\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0, y = 12$ ;  $x = 2, y = 0, 2, 8, 12$ ) 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱.  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  是立方结构, 属于  $P_{213}$  空间群, 晶格常数  $a = b = c = 0.7497\text{ nm}$ , 晶面间距  $d = 0.904\text{ nm}$ . 由图 1 可见,  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  低浓度掺杂时, 合成的样品为纯正的单相, 其衍射峰位置与  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  (JCPDS#24-1069) 标准卡片基本一致. 少量  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂并没有引起基质立方晶相结构的改变, 因为掺杂  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$

的样品结构中没有出现  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的杂质峰, 说明  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  已经完全掺入基质晶格中. 当  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度较高时, 样品的结晶度降低, 出现了少量  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (JCPDS#10-0016) 杂质相, 图中已用 \* 标出.

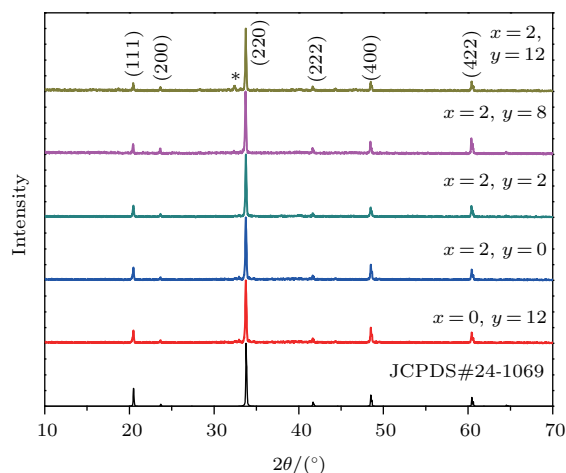


图 1  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ : $x\%\text{Sm}^{3+}$ ,  $y\%\text{Eu}^{3+}$  的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ : $x\%\text{Sm}^{3+}$ ,  $y\%\text{Eu}^{3+}$ .

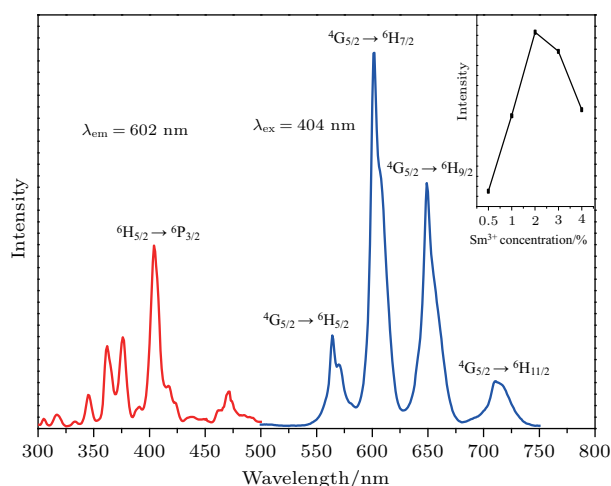


图 2 (网刊彩色)  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ : $2\%\text{Sm}^{3+}$  的激发光谱 (红线) 和发射光谱 (蓝线) (插图为  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ : $x\%\text{Sm}^{3+}$  的发光强度与  $\text{Sm}^{3+}$  浓度的函数关系)

Fig. 2. (color online) Emission spectrum (blue line) and excitation spectrum (red line) of  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ : $2\%\text{Sm}^{3+}$ . The inset shows the emission intensity of  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ : $x\%\text{Sm}^{3+}$  as a function of  $\text{Sm}^{3+}$  concentration.

图 2 中红色谱线为 602 nm 发射波长下监测的  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ : $\text{Sm}^{3+}$  荧光粉的激发光谱. 激发光谱覆盖范围为 300—500 nm, 由一系列尖锐峰组成, 峰值分别为  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{7/2}$  (343 nm),  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{5/2}$  (362 nm),  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$  (377 nm) 和  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$  (404 nm), 这些都是  $\text{Sm}^{3+}$  的

4f组态电子能级之间的跃迁引起的, 最强激发峰位于404 nm处. 图2中蓝色谱线所示为404 nm激发波长下 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$  荧光粉的发射光谱, 发射峰依次对应 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$  (565和572 nm),  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  (602 nm)和 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  (650 nm)和 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  (713 nm), 最强发射峰位于602 nm处. 图2插图所示为 $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度对主峰 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  (602 nm) 发光强度的影响.  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度为2%时, 样品的发光强度最大.

图3中红色谱线为613 nm发射波长下监测的 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的激发光谱. 该激发光谱由一个位于220—300 nm的宽激发带和一系列位于300—420 nm的尖峰组成. 宽激发带中最强激发峰为264 nm处对应的 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移带, 一系列尖峰对应 $\text{Eu}^{3+}$  的f-f特征吸收. 图3中蓝色谱线为394 nm激发波长下 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱, 由一系列 $\text{Eu}^{3+}$  的发射峰组成, 依次对应 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (591 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (613 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (655 nm)和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (705 nm), 最强发射峰位于613 nm处, 属 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  受迫电偶极跃迁. 图3插图所示为 $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度对主峰 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (613 nm) 发光强度的影响, 当 $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度为12%时, 样品的发光强度最强, 继续增加 $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度, 样品发光强度反而降低, 这是由于 $\text{Eu}^{3+}$  的多极相互作用导致浓度猝灭[8].

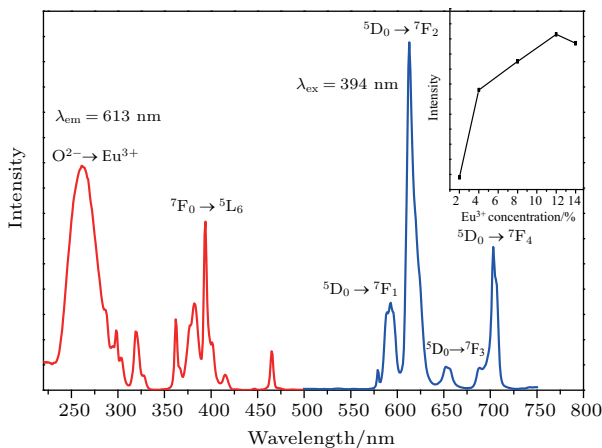


图3 (网刊彩色)  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:12\% \text{Eu}^{3+}$  的激发光谱(红线)和发射光谱(蓝线)(插图为 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:y\% \text{Eu}^{3+}$  的发光强度与 $\text{Eu}^{3+}$  浓度的函数关系)  
 Fig. 3. (color online) Emission spectrum (blue line) and excitation spectrum (red line) of  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:12\% \text{Eu}^{3+}$ . The inset shows the emission intensity of  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:y\% \text{Eu}^{3+}$  as a function of  $\text{Eu}^{3+}$  concentration.

### 3.2 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:2\%\text{Sm}^{3+}, y\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光性质

在404 nm激发波长下测量 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  的发射光谱, 如图4(a)所示. 从图中可以看到,  $\text{Sm}^{3+}$  和 $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射峰同时存在, 主要有5个发射峰, 分别对应 $\text{Sm}^{3+}$  的565 nm ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ), 602 nm ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ), 650 nm ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ )和 $\text{Eu}^{3+}$  的613 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ), 705 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ). 结果显示, 固定 $\text{Sm}^{3+}$  的掺杂浓度(2%)、增加 $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度时,  $\text{Sm}^{3+}$  的发射强度明显减弱, 这是由于 $\text{Sm}^{3+}$  将能量传递给 $\text{Eu}^{3+}$ . 当 $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度低于2%时,  $\text{Sm}^{3+}$  的发射峰(602 nm)较强,  $\text{Eu}^{3+}$  的发射峰(613 nm)较弱; 当 $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度大于2%时,  $\text{Sm}^{3+}$  的565, 602,

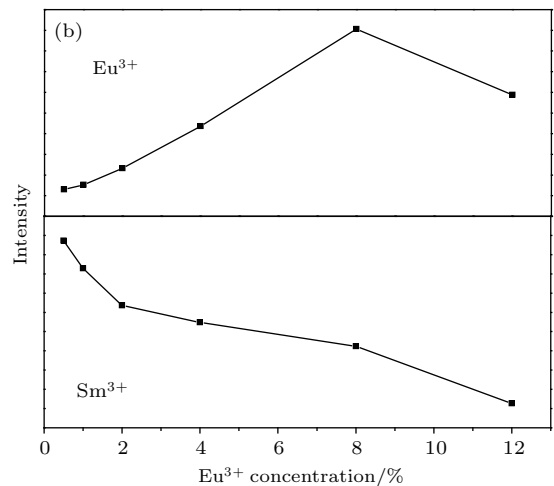
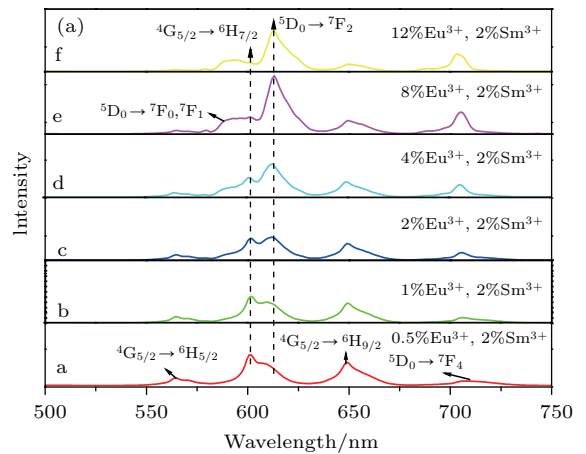


图4 (a)  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:2\%\text{Sm}^{3+}, y\%\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱; (b)  $\text{Sm}^{3+}$  和 $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度与 $\text{Eu}^{3+}$  浓度的函数关系  
 Fig. 4. (a) Emission spectra of  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:2\%\text{Sm}^{3+}, y\%\text{Eu}^{3+}$ ; (b) emission intensity of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  as a function of  $\text{Eu}^{3+}$  concentration.

650 nm 发射峰强度逐渐减小,  $\text{Eu}^{3+}$  对应的 613 和 705 nm 发射峰强度逐渐增大; 当  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度为 8% 时,  $\text{Eu}^{3+}$  红光发射达到最强, 继续增加  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度时,  $\text{Eu}^{3+}$  对应的 613 和 705 nm 发射峰强度开始减小, 这是由于会发生  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度猝灭. 图 4 (b) 所示为  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度对  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  发射强度的影响. 在合成的  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  荧光粉中存在  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递.

为进一步证明  $\text{Sm}^{3+}$  将能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$ , 对  $\text{Sm}^{3+}$  的寿命进行研究, 在激发波长 404 nm、发射波长 602 nm 下监测  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  样品中  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  荧光衰减曲线, 如图 5 所示.

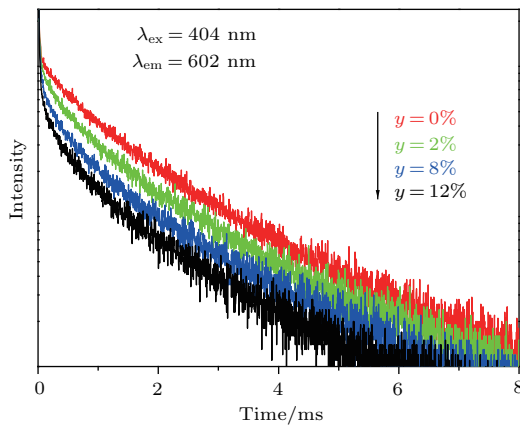


图 5 (网刊彩色) 样品  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:2\%\text{Sm}^{3+}, y\%\text{Eu}^{3+}$  在  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  能级处的发光衰减时间  
Fig. 5. (color online) Luminescence decay time of  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:2\%\text{Sm}^{3+}, y\% \text{Eu}^{3+}$  samples at  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  level of  $\text{Sm}^{3+}$ .

平均寿命计算公式为 [19]

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}, \quad (1)$$

式中  $\tau$  为荧光寿命,  $I(t)$  为  $t$  时刻的发光强度. 随着  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂浓度的增大,  $\text{Sm}^{3+}$  在 602 nm 处的荧光衰减时间逐渐缩短. 计算结果显示, 当  $y = 0, 4, 8, 12$  时, 对应的荧光寿命分别为 1.533, 1.393, 1.347, 1.216 ms.  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递效率计算公式为 [20]

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_d}{\tau_{d0}}, \quad (2)$$

式中  $\eta_T$  为能量传递效率,  $\tau_{d0}$  和  $\tau_d$  分别为  $\text{Sm}^{3+}$  单掺杂以及  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  共掺杂  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  荧光粉

中  $\text{Sm}^{3+}$  的寿命. 在  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:2\%\text{Sm}^{3+}, y\%\text{Eu}^{3+}$  荧光粉样品中, 当  $y = 4, 8, 12$  时, 计算可得  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递效率分别为 9.1%, 12.1%, 20.6%. 结果表明  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度固定、增加  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度时, 能量传递效率逐渐提高, 且  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  能量传递效率最高为 20.6%.

图 6 所示为  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  能量转移机理,  $\text{Sm}^{3+}$  可以将能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$ , 因为  $\text{Sm}^{3+}$  的  ${}^4\text{G}_{5/2}$  能级比  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0$  能级高  $638 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  ( ${}^4\text{G}_{5/2}$ )  $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0$ ) 发射声子的概率大于  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0$ )  $\rightarrow \text{Sm}^{3+}$  ( ${}^4\text{G}_{5/2}$ ) 俘获声子的概率 [21,22]. 从  $\text{Eu}^{3+}$  到  $\text{Sm}^{3+}$  的能量转移几乎不会发生.  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  的发射光谱也证明了  $\text{Sm}^{3+}$  可以将能量有效传递给  $\text{Eu}^{3+}$ .

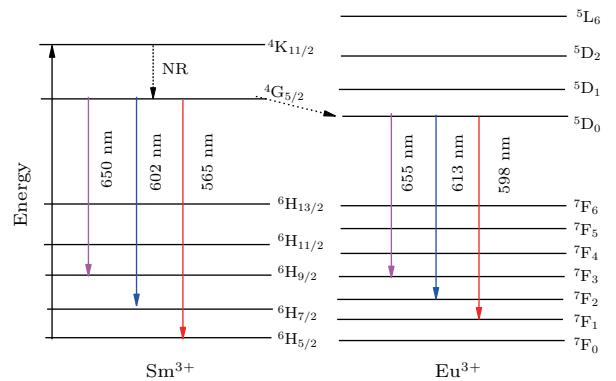


图 6  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的能量传递过程

Fig. 6. Energy transfer process of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ .

共振能量传递通常有两种传递方式: 一种为交换作用, 另一种为电多极相互作用 [23]. 如果能量传递由交换作用引起, 则要求敏化剂和激活剂之间的临界距离小于  $0.3\text{--}0.4 \text{ nm}$  [24]. 对具体的样品,  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  能量传递临界距离由 Blasse [25] 提出的浓度猝灭法计算, 公式为

$$R_{\text{Sm-Eu}} = 2 \left( \frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3)$$

式中  $R_{\text{Sm-Eu}}$  为  $\text{Sm}^{3+}$  到  $\text{Eu}^{3+}$  能量传递的临界距离,  $X_c$  为临界浓度,  $N$  为一个晶胞中可以取代的格位,  $V$  为晶胞体积. 对于  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  基质,  $X_c = 0.08, N = 4, V = 0.42137 \text{ nm}^3$ , 计算可得能量传递的临界距离  $R_{\text{Sm-Eu}} = 1.36 \text{ nm}$ , 这表明  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  通过交换作用发生能量传递的概率很小. 因此,  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  能量传递主要是通过电多极相互作用.

由 Dexter 电多极相互作用表达式<sup>[26]</sup> 可得

$$P_{SA} = \frac{4\pi^2}{h} \iiint g(W')g(W_A) |M^2| \times dW' dW_A d(hv), \quad (4)$$

式中  $P_{SA}$  为能量传递概率,  $g(W')$  和  $g(W_A)$  为统计权重因子,  $M$  为跃迁矩阵元,  $h$  为普朗克常量,  $\nu$  为频率. 分别作电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极的近似, 可得共振能量传递3种不同相互作用的区分公式为

$$P_{SA} \propto \left(\frac{1}{R_0}\right)^n, \quad (5)$$

式中  $R_0$  为离子间距离,  $n = 6, 8, 10$ . 由于  $R_0$  与离子浓度  $C$  的关系为  $C \propto 1/R_0^3$ , 可以用敏化剂的发射强度比  $I_{S0}/I_S$  表征能量传递概率  $P_{SA}$ , 则(5)式可变为<sup>[27]</sup>

$$\frac{I_{S0}}{I_S} \propto C^{\frac{n}{3}}, \quad (6)$$

式中  $I_{S0}$  为  $\text{Sm}^{3+}$  单独存在时的发射强度,  $I_S$  为共掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  时  $\text{Sm}^{3+}$  的发射强度,  $C$  为  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度.  $n = 6, 8, 10$  分别对应电偶极-电偶极、电偶极-电四极和电四极-电四极相互作用.

图7所示为  $n = 6, 8, 10$  时  $I_{S0}/I_S$  与  $C^{n/3}$  的线性关系, 图中  $R$  为相关系数. 当  $n = 6, 8, 10$  时, 直线的  $R^2$  值分别为 0.9359, 0.9697, 0.9836, 由此可知, 当  $n = 10$  时二者为最佳线性关系, 这表明  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递机理为电四极-电四极相互作用. 因此, 在  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  材料中,  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  之间的电四极-电四极相互作用在能量传递中占主导地位.

### 4 结 论

使用高温固相法合成了  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  荧光粉末样品. XRD 结果表明  $\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  单掺与  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  共掺杂均能形成单相的  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  结构化合物, 基质的晶体结构没有改变. 在  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  荧光粉单掺样品中  $\text{Sm}^{3+}$  的最佳掺杂浓度为 2%,  $\text{Eu}^{3+}$  的最佳掺杂浓度为 12%; 在共掺样品中,  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的最佳掺杂浓度分别为 2% 和 8%. 比较  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  共掺样品的激发、发射光谱以及单掺和共掺时  $\text{Sm}^{3+}$  的荧光寿命, 结果表明  $\text{Sm}^{3+}$  将能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$ , 并且随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增大, 能量传递效率逐渐提高, 最高可达到 20.6%. 此外, 计算得到  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  之间能量传递的临界距离为 1.36 nm. 根据 Dexter 的多极相互作用表达式, 通过数据拟合证明了  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  之间能量传递的方式为电四极-电四极相互作用. 随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增大,  $\text{Sm}^{3+}$  在 565 nm 处的荧光衰减时间逐渐缩短.  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递过程, 使  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  有望成为白色 LED 中发出红光材料.

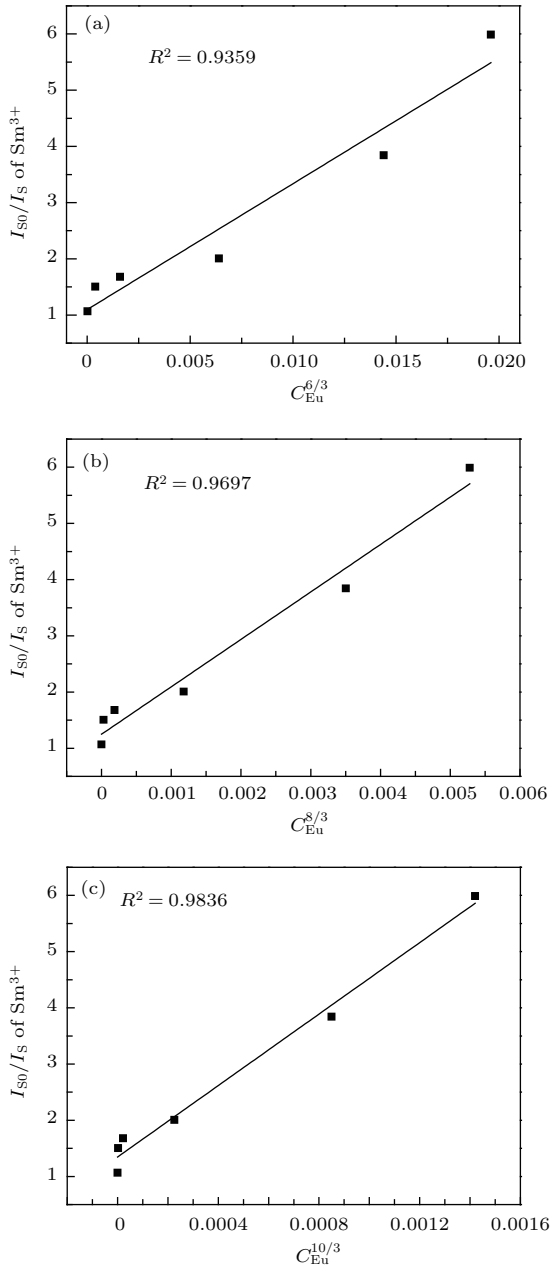


图7  $I_{S0}/I_S$  与  $C_{\text{Eu}}^{n/3}$  的线性关系 (a)  $n = 6$ ; (b)  $n = 8$ ; (c)  $n = 10$

Fig. 7. Linear relationship between  $I_{S0}/I_S$  and  $C_{\text{Eu}}^{n/3}$ : (a)  $n = 6$ ; (b)  $n = 8$ ; (c)  $n = 10$ .

## 参考文献

- [1] Barsoum M W 2000 *Prog. Solid State Ch.* **28** 201
- [2] Pietzka M A, Schuster J C 1994 *J. Phase Equilib.* **15** 392
- [3] Nag A, Kutty T P N 2005 *Mater. Chem. Phys.* **91** 524
- [4] Jiao H Y, Wang Y H 2010 *Apply Phys. B* **98** 423
- [5] Natarajan V, Murthy K V R 2005 *Solid State Commun.* **134** 261
- [6] Shi Y R, Yang Z, Wang W, Zhu G, Wang Y 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 1148
- [7] Zhuo F P, Zhang W, Huo J M, Zhao Y L, Wu Y, Ding X 2012 *China. J. Lumin.* **33** 238 (in Chinese) [卓芳平, 张伟, 火军明, 赵玉亮, 吴垠, 丁鑫 2012 发光学报 **33** 238]
- [8] Xie M B, Li Y, Li R 2013 *J. Lumin.* **136** 303
- [9] Liu Q B, Liu Y, Ding Y, Peng Z, Yu Q, Tian X 2014 *J. Sol. Gel. Sci. Techn.* **71** 276
- [10] Wang Z, Lou S, Li P 2014 *J. Alloy Compd.* **586** 536
- [11] Min X, Huang Z, Fang M, Liu Y G, Tang C, Wu X 2014 *Inorg. Chem.* **53** 60605
- [12] Zhen Xing F U, Liu B R, Yang B X 2016 *Spectrosc. Spectr. Anal.* **36** 2686
- [13] Park W J, Jung M K, Masaki T, Im S J, Yoon D H 2008 *Mater. Sci. Eng.* **146** 95
- [14] Li P, Xu Z, Zhao S, Zhang F, Wang Y 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 3825
- [15] Hachani S, Moine B, El-Akrmi A, Férid M 2010 *J. Lumin.* **130** 1774
- [16] Naresh V, Rudramadevi B H, Buddhudu S 2015 *J. Alloy Compd.* **632** 59
- [17] Gong W L, Zhong R X, Qi J Q, Liu Z R, Zhang X Y 2015 *China. J. Lumin. Synth. Cryst.* **44** 3280 (in Chinese) [龚文丽, 钟瑞霞, 齐建全, 刘自然, 张晓燕 2015 人工晶体学报 **44** 3280]
- [18] Lin H, Yang D L, Liu G S, Ma T A, Zhai B, An Q D 2005 *J. Lumin.* **113** 121
- [19] Dalbosso M, Falcomer D, Speghini A, Ghigna P, Bettinelli M 2008 *Opt. Mater.* **30** 1162
- [20] Paulose P I, Jose G, Thomas V, Unnikrishnan N V, Warrior M K R 2003 *J. Phys. Chem. Solids.* **64** 841
- [21] Xie M B, Pan R K 2013 *J. Alloy Compd.* **551** 48
- [22] Huang D, Zhou Y, Xu W, Yang Z, Liu Z, Hong M, Lin Y, Yu J 2013 *J. Alloy Compd.* **554** 312
- [23] Dexter D, Schulman J H 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1063
- [24] van Uitert L G 1971 *J. Lumin.* **4** 1
- [25] Blass G 1969 *Philips Res. Rep.* **24** 131
- [26] Yang Z P, Yang G W, Wang S L, Tian J, Li P L, Li X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 581 (in Chinese) [杨志平, 杨广伟, 王少丽, 田晶, 李盼来, 李旭 2008 物理学报 **57** 581]
- [27] Xiong X B, Yuan X M, Liu J C, Song J Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 017801 (in Chinese) [熊晓波, 袁曦明, 刘金存, 宋江齐 2015 物理学报 **64** 017801]

# Luminescence properties and energy transfer of $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ phosphor\*

Su Xiao-Na Wan Ying Zhou Zhi-Xuan Tushagu·Abuduwufu  
Hu Lian-Lian Aierken·Sidike†

(Key Laboratory of Mineral Luminescent Material and Microstructure of Xinjiang, Xinjiang Normal University,  
Urumqi 830054, China)

( Received 27 April 2017; revised manuscript received 25 July 2017 )

## Abstract

A series of  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  phosphors is prepared by the high-temperature solid-state reaction method at 1150 °C, and their crystal structures, luminescent properties and energy transfer phenomenon influenced by  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  are studied. The X-ray diffraction results indicate that the samples single- and co-doped with  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  keep single-phase and no impurity phases are observed. At the excitation wavelength of 404 nm, the  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$  samples emit narrow-band spectral fluorescence with lines composed of peak-to-peak values of 565, 602, 650, 713 nm, which correspond to the electronic transitions of  $\text{Sm}^{3+}$  from the ground state level  $^4\text{G}_{5/2}$  to  $^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^6\text{H}_{7/2}$ ,  $^6\text{H}_{9/2}$ , and  $^6\text{H}_{11/2}$ . On the other hand, the  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  sample exhibits red emission with a peak-to-peak value of 613 nm at the excitation wavelength of 395 nm. The analyses of the spectrum and lifetime of fluorescence show that with the increase of  $\text{Eu}^{3+}$  content, the emission intensity of  $\text{Sm}^{3+}$  decreases and the emission intensity of  $\text{Eu}^{3+}$  increases. Moreover, the lifetime corresponding to  $\text{Sm}^{3+}$  at 602 nm decreases gradually. It is indicated that the energy transfers from  $\text{Sm}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$ . The critical distance of energy transfer is 1.36 nm, which is calculated by the concentration quenching method. The energy transfer mechanism is ascribed to the quadrupole-quadrupole interaction. As the  $\text{Eu}^{3+}$  doping concentration increases, the transfer efficiency increases to 20.6%. In conclusion, the  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  phosphors may be used as a red component for white light-emitting diodes.

**Keywords:**  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , red luminescent material, energy transfer

**PACS:** 07.05.Hd, 07.60.Rd, 06.60.Ei

**DOI:** 10.7498/aps.66.230701

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11464045).

† Corresponding author. E-mail: [aierkenjiang@sina.com](mailto:aierkenjiang@sina.com)