

文章编号: 1000-7032(2013)02-0171-07

Gd₂(WO₄)₃:Eu³⁺, Sm³⁺ 纳米晶的制备及 Sm³⁺ 对 Eu³⁺ 特征发射的敏化作用

何冬丽, 吕树臣*, 曲秀荣, 毛金伟, 孟庆裕

(哈尔滨师范大学 光电带隙材料省部共建教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150025)

摘要: 采用共沉淀法分别制备了 Eu³⁺、Sm³⁺ 单掺和共掺 Gd₂(WO₄)₃ 纳米发光材料, 对所制备的纳米发光材料的结构和发光特性进行了研究。结果表明, 所得样品为 Gd₂(WO₄)₃ 的底心单斜结构, Eu³⁺ 的摩尔分数为 20% 时, Gd₂(WO₄)₃:20% Eu³⁺ 的发光最强。Sm³⁺ 对 Eu³⁺ 有敏化作用, 使 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ 发射明显增强。用 464 nm 的光激发时, Sm³⁺ 对 Eu³⁺ 的敏化作用强于用 395 nm 的光激发。Sm³⁺ 的摩尔分数为 5% 时, 样品 Gd₂(WO₄)₃:20% Eu³⁺, 5% Sm³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ 发射强度最大。Sm³⁺ 的掺入使监测 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ 跃迁的激发光谱强度明显增大, 且拓宽了可被 LED 有效激发的波长范围。在 405 nm 和 440 nm 波长的光激发下, 也可以明显观察到样品 Gd₂(WO₄)₃:20% Eu³⁺, 5% Sm³⁺ 中 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ 跃迁。

关键词: 共沉淀法; 能量传递; 光致发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133402.0171

Preparation of Nanocrystalline Gd₂(WO₄)₃:Eu³⁺, Sm³⁺ and The Sensitization of Sm³⁺ to Eu³⁺ Characteristic Emission

HE Dong-li, LYU Shu-chen*, QU Xiu-rong, MAO Jin-wei, MENG Qing-yu

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

* Corresponding Author, E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn

Abstract: Eu³⁺, Sm³⁺ doped and co-doped Gd₂(WO₄)₃ nanocrystalline powders were prepared by chemical co-precipitation method, respectively. The structure and luminescent properties of nanocrystalline Gd₂(WO₄)₃:Eu³⁺ and Gd₂(WO₄)₃:Eu³⁺, Sm³⁺ were studied by using XRD and fluorescence spectrophotometer. The results show that the crystal phase of the samples as prepared is base centered monoclinic structure. When the mole fraction of Eu³⁺ is 20%, the luminescent intensity of Eu³⁺ is the greatest. Sm³⁺ sensitized Eu³⁺ in the samples Gd₂(WO₄)₃:Eu³⁺, Sm³⁺. The sensitized effect of Sm³⁺ on Eu³⁺ was more obvious when the sample Gd₂(WO₄)₃:Eu³⁺, Sm³⁺ was excited by 464 nm light than by 395 nm light. Sm³⁺ can realize the energy transfer from Sm³⁺ to Eu³⁺, making the emission of ⁵D₀→⁷F₂ more strength. When the mole fraction of Sm³⁺ was 5%, the luminescent intensity of the sample Gd₂(WO₄)₃:20% Eu³⁺, 5% Sm³⁺ was the greatest. The transition of ⁵D₀→⁷F₂ was clearly observed under 405 nm or 440 nm excitation. Therefore, Eu³⁺ and Sm³⁺ co-doped in the matrix Gd₂(WO₄)₃ greatly expanded the range of the wavelength of the excitation light source.

Key words: chemical co-precipitation; energy transfer; photoluminescence

收稿日期: 2012-11-01; 修订日期: 2012-12-12

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究重点项目(12511z013); 国家自然科学基金(51002041)资助项目

作者简介: 何冬丽(1987), 女, 黑龙江哈尔滨人, 主要从事白光 LED 用红色荧光粉的发光性能的研究。

E-mail: 244498065@qq.com.cn, Tel: (0451)88060726

1 引 言

与传统照明光源相比,白光发光二极管具有高效、节能、环保、长寿命、易维护等特点,将成为下一代的主流光源^[1]。目前最常见的白光 LED 是由 GaN 基蓝光 LED 搭配发射黄光的 YAG:Ce 荧光粉实现的,但是由于这种方式缺少红光成分,所以其显色指数不好,色温偏低。因此,开发能够被近紫外光(蓝光)有效激发的红色荧光粉成为一项迫切的任务^[2-3]。

钨酸盐体系材料具有优良的导热性以及良好的物理化学性能,以钨酸盐做基质材料制备的红色发光材料具有稳定性好、发光色纯度高等优点^[4-6]。Eu³⁺ 掺杂的钨酸盐荧光材料在紫外光下有很高的量子效率,尤其是 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ 跃迁在红光范围有很强的发射,是一种很好的红色荧光粉激活剂^[7]。最近, Eu³⁺ 掺杂钨酸盐或钼酸盐红色荧光粉性质的研究越来越引起研究者的兴趣^[8-19],但这些研究主要集中在红色荧光粉的合成和红光发射性质方面,而对于如何拓宽激发光源的波长范围研究得较少。既然 Eu³⁺ 掺杂的钨酸盐(或钼酸盐)荧光材料对白光 LED 中的蓝-紫光发射有很好的吸收,那么通过 Eu³⁺、Sm³⁺ 共掺钨酸盐(或钼酸盐)荧光材料就有可能拓宽可被 LED 有效激发的波长范围。基于上述考虑,本文用共沉淀方法制备了 Sm³⁺、Eu³⁺ 共掺的 Gd₂(WO₄)₃ 纳米发光材料,以期拓宽可被 LED 有效激发的波长范围。同时,研究了 Sm³⁺ 对 Eu³⁺ 的能量传递过程,结果表明 Sm³⁺ 的掺入明显增大了 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ 跃迁发射强度。

2 实 验

采用共沉淀法制备了不同 Eu³⁺ 掺杂浓度的 Gd₂(WO₄)₃ 纳米发光材料,并制备了不同 Sm³⁺ 掺杂浓度的 Gd₂(WO₄)₃:0.2Eu³⁺ 纳米发光材料。具体过程如下:按化学计量比称取适量的 Gd₂O₃ (99.99%)、Eu₂O₃ (99.99%)、Sm₂O₃ (99.99%) 放入 30 mL 去离子水中,加入适量的硝酸,得到稀土硝酸盐溶液,并调节 pH = 2。按 $n(W^{6+}) : n(Re^{3+}) = 2$ 称取适量的 Na₂WO₄ · 2H₂O 放入 50 mL 去离子水中,制成 Na₂WO₄ 溶液,并用氨水调节 pH = 10 ~ 11。将配好的稀土硝酸盐溶液缓慢地滴入 Na₂WO₄ 溶液中,并不断搅拌,会看到白色

沉淀物生成。稀土溶液完全滴入后,将白色悬浊液继续搅拌 30 min,然后将白色悬浊液用去离子水洗涤离心 3 次,每次 45 min。将得到的白色沉淀物放入干燥箱,在 80 °C 下干燥。最后,将干燥后的沉淀物放入马弗炉中 900 °C 煅烧,即可获得 Gd₂(WO₄)₃:Eu³⁺ 和 Gd₂(WO₄)₃:Eu³⁺, Sm³⁺ 纳米样品。

实验中各样品的 XRD 谱由日本 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪测得,扫描速度为 4.0(°)/min,步长为 0.02°,扫描范围为 10° ~ 60°,以国际标准硅为内标。发射光谱和激发光谱用日本 F-4500 荧光分光光度计测得,激发光源为氙灯。所有测试都是在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 样品晶体结构

图 1 是样品 Gd₂(WO₄)₃:xEu³⁺ (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 的 XRD 谱,图 2 是样品 Gd₂(WO₄)₃:0.2Eu³⁺, xSm³⁺ (x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) 的 XRD 谱。从图 1 可以看出,样品的衍射峰与 Gd₂(WO₄)₃ 的 JCPDS card No. 23-1076 的衍射峰相对应,说明所测样品为单一 Gd₂(WO₄)₃ 底心单斜结构。样品的 XRD 谱中未观察到其他杂项衍射峰,说明制成的样品为纯相。从图 2 可以看出 Sm³⁺ 的掺入没有引起样品 Gd₂(WO₄)₃ 晶体结构的变化,样品的晶相为纯的底心单斜相。

利用 XRD 谱,由 Debye-Scherrer 方程,可计算出粒径尺寸大小:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

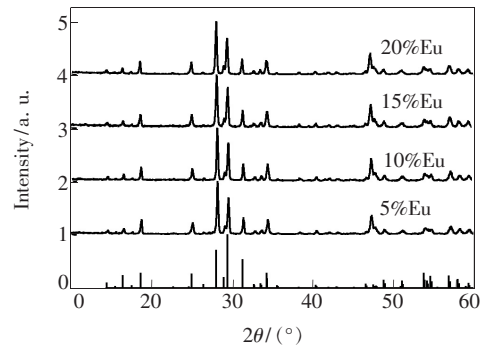


图 1 Gd₂(WO₄)₃:xEu³⁺ (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 荧光粉的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Gd₂(WO₄)₃:xEu³⁺ (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) phosphors

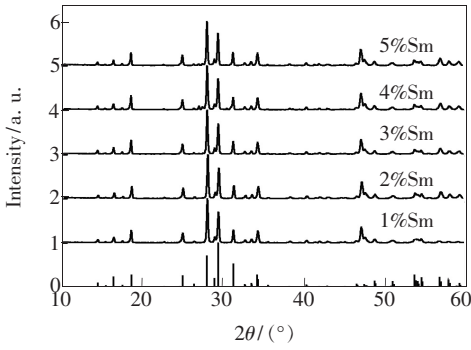


图2 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 荧光粉的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) phosphors

其中, $K=0.89, \lambda = 0.1541 \text{ nm}, \beta$ 为半高宽, θ 为布拉格衍射角, D 为晶粒的平均粒径。表 1 是不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 $Gd_2(WO_4)_3:xEu^{3+}$ 荧光粉的平均粒径。表 2 是不同 Sm^{3+} 掺杂浓度的 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ 荧光粉的平均粒径。从表 1 和表 2 中可以看出, 通过该方法制备的 $Gd_2(WO_4)_3:xEu^{3+}$ 粉体和 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ 粉体是纳米级的颗粒。

表 1 不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 $Gd_2(WO_4)_3:xEu^{3+}$ 荧光粉的平均粒径

Table 1 Average particle size of $Gd_2(WO_4)_3:xEu^{3+}$ crystal with different Eu^{3+} doping concentration

x	β/rad	$\theta/(\text{°})$	D/nm
5%	0.003 837 7	14.10	36.847
10%	0.003 837 7	14.08	36.844
15%	0.004 186 6	14.04	33.768
20%	0.003 488 89	14.02	40.517

表 2 不同 Sm^{3+} 掺杂浓度的 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ 荧光粉的平均粒径

Table 2 Average particle size of $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ crystal with different Sm^{3+} doping concentration

x	β/rad	$\theta/(\text{°})$	D/nm
1%	0.003 488 89	14.04	40.521
2%	0.003 488 89	14.08	40.528
3%	0.003 488 89	14.03	40.518
4%	0.003 488 89	14.02	40.517
5%	0.003 488 89	14.01	40.515

3.2 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 特征发射的敏化

图 3 (a) 是样品 $Gd_2(WO_4)_3:xEu^{3+}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) 在波长为 395 nm 的光

激发下的发射光谱。从图 3 (a) 中可以看到 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) 跃迁发射, 其中 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射最强, 其峰的中心位置位于 613 nm, 且发光强度随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加而增大。当 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数达到 20% 时, 发光强度达到最大, 随后减弱, 说明发生了浓度猝灭。图 3 (b) 是样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x = 0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.06$) 在波长为 395 nm 的光激发下的发射光谱。从图 3 (b) 中可以看出, Sm^{3+} 的掺入使 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射增强, Sm^{3+} 摩尔分数为 5% 时样品的发光强度最大, 而后随着 Sm^{3+} 掺杂浓度的继续增大, 样品的发光强度反而减小, 说明发生了浓度猝灭。

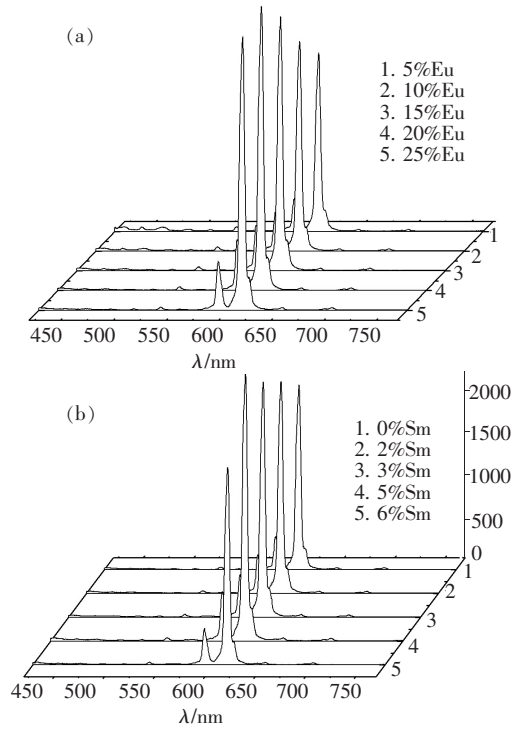


图 3 荧光粉在 395 nm 波长激发下的发射光谱。(a) $Gd_2(WO_4)_3:xEu^{3+}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$); (b) $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x = 0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.06$)。

Fig.3 Emission spectra under the 395 nm excitation. (a) $Gd_2(WO_4)_3:xEu^{3+}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$). (b) $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x = 0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.06$).

图 4 (a) 是样品 $Gd_2(WO_4)_3:xEu^{3+}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) 在波长为 464 nm 的光激发下的发射光谱。从图 4 (a) 中可以看出, Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的发射主峰位于 613 nm 处, 与 395

nm 激发时得到的发射谱具有相近的谱线形状和发射峰位置。图 4 (b) 是样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.06$) 在波长为 464 nm 的光激发下的发射光谱。从图 4(b) 中可以看出, Sm^{3+} 的掺入增强了 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射强度, 说明 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 有敏化作用, 可实现 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 的能量传递。由图 3(b) 可得样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的发射强度 $I_0 = 18\ 345.135$, 样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, 0.05Sm^{3+}$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的发射强度 $I = 18\ 945.905$, 则这两个发射峰的强度比 $I:I_0 = 1.0327$ 。同时, 由图 4(b) 可得样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的发射强度为 $I_0 = 10\ 013.25$, 样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, 0.05Sm^{3+}$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的发射强度 $I = 12\ 688.485$, 则这两个发射峰的强度比 $I:I_0 = 1.2672$ 。从这两组发射峰的强度比不难看出, 用 464 nm 的光激发激发样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.05,$

0.06), Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 的敏化作用比用 395 nm 时更强。从监测样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x=0, 0.05$) 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁 (发射波长为 613 nm) 的激发光谱中可以看出 (图 5(b)), Eu^{3+} 的能级 5D_2 (464 nm) 的激发强度比 5L_6 (395 nm) 增加的幅度大得多。事实上, Sm^{3+} 的 ${}^4I_{13/2}$ 能级与 Eu^{3+} 的 5D_2 能级非常接近, 因此, 这两个能级之间更容易产生共振能量传递。

图 5 (a) 是样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}$ 监测 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁 (发射波长为 613 nm) 的激发光谱 (谱线 a) 和样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}$ 监测 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 跃迁 (发射波长为 642 nm) 的激发光谱 (谱线 b)。从图 5(a) 中可以看出, 两样品的激发光谱都是由一个宽带峰和一系列尖峰构成。其中 200 ~ 300 nm 之间的宽带峰来自基质的吸收, 对应 W—O 的电荷迁移带。处于 320 ~ 590 nm 尖锐峰来自稀土离子的 f-f 吸收, 其中谱线 a 的激发峰分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ 跃迁 (362 nm)、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ 跃迁 (380 nm)、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 跃迁 (395 nm)、 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ 跃迁 (418 nm)、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁 (464 nm)、 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ 跃迁 (535 nm) 和 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ 跃迁 (590 nm)。中心位于 395 nm 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 、中心位于 464 nm 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 的激发峰以及中心位于 535 nm 的 ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ 较强, 因此所制备的荧光粉可以被近紫外光和蓝光有效激发。谱线 b 的激发峰分别对应于 Sm^{3+} 的 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4K_{11/2}$ 跃迁 (364, 377, 392 nm)、 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ 跃迁 (405 nm)、 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ 跃迁 (418 nm)、 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ 跃迁 (440 nm)、 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 跃迁 (464 nm)、 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁 (480 nm)、 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ 跃迁 (500 nm)、 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ 跃迁 (530 nm) 和 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ 跃迁 (560 nm), 同时, 在两样品的激发谱中都有明显基质的吸收, 表明基质 $(WO_4)^{2-}$ 与稀土离子间存在能量传递。图 5(b) 是样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x=0, 0.05$) 监测 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁 (613 nm) 的激发光谱, 其中 Sm^{3+} 的激发峰值位置分别为 346 nm 的 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4K_{11/2}$ 跃迁、405 nm 的 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ 跃迁、440 nm 的 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ 跃迁、480 nm 的 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁和 500 nm 的 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ 跃迁。通过比较样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}$ 和样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, 0.05Sm^{3+}$ 的激发谱, 我们发现样品

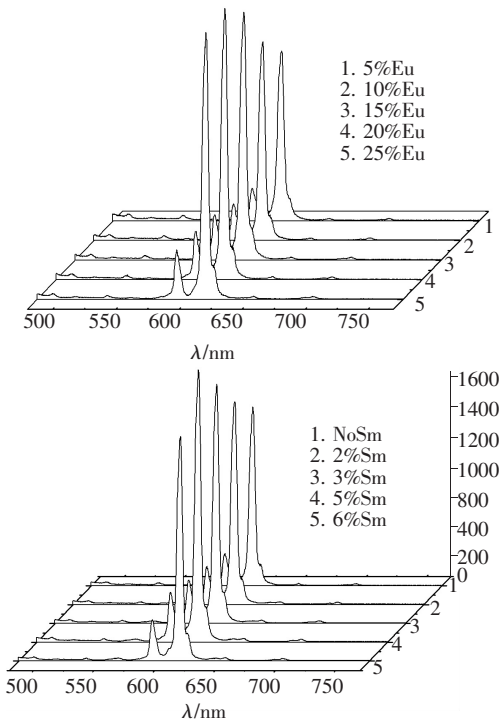


图 4 荧光粉在 464 nm 波长激发下的发射光谱。(a) $Gd_2(WO_4)_3:xEu^{3+}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$); (b) $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.06$)。

Fig. 4 Emission spectra under the 464 nm excitation. (a) $Gd_2(WO_4)_3:xEu^{3+}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$). (b) $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.06$).

$Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+},0.05Sm^{3+}$ 中 Eu^{3+} 的激发峰整体增强,同时还观测到了 Sm^{3+} 的激发峰,而基质的吸收基本未变。在监测 Eu^{3+} 的特征发射的激发谱中,能观测到 Sm^{3+} 的激发峰,表明 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 存在能量传递现象。除了 Sm^{3+} 的 $^4K_{11/2}, ^4F_{9/2}, ^4G_{9/2}, ^4I_{11/2}$ 和 $^4G_{7/2}$ 能级向 Eu^{3+} 的相应能级传递能量外,不难发现 Sm^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 能级也向 Eu^{3+} 的相应能级传递能量,从而使 Eu^{3+} 的 $^5D_4, ^5G_2, ^5L_6, ^5D_3, ^5D_2$ 能级激发强度增大。此外,从图 5 的实线还可以看出,监测 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁 (613 nm) 的激发光的波长范围得到明显拓宽,例如,在 430 ~ 500 nm 波段均有激发。

图 6 是样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}, xEu^{3+}$ ($x=0,0.2$) 在波长为 405 nm 的光激发下的发射

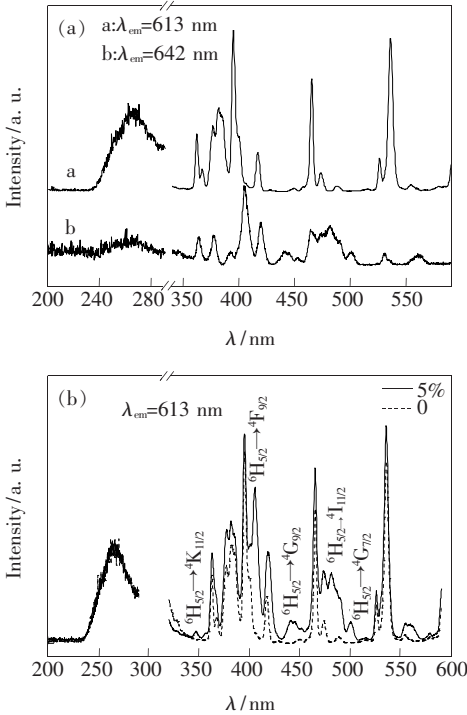


图 5 (a) $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}$ 荧光粉监测 613 nm 波长的激发光谱和 $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}$ 荧光粉监测 642 nm 波长的激发光谱; (b) $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x=0,0.05$) 荧光粉监测 613 nm 波长的激发光谱。

Fig. 5 (a) Excitation spectra of $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}$ phosphors monitoring at 613 nm and excitation spectra of $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}$ phosphors monitoring at 642 nm. (b) Excitation spectra of $Gd_2(WO_4)_3:0.2Eu^{3+}, xSm^{3+}$ ($x=0,0.05$) phosphors monitoring at 613 nm.

光谱,其中实线是样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}$ 的发射光谱,虚线是样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}, 0.2Eu^{3+}$ 的发射光谱。从图 6 的实线可以看出,单掺 Sm^{3+} 时,在波长为 405 nm 的光激发下,样品的发射光谱中观察不到 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发射的红光 (613 nm); 而从虚线可以看出,在 Eu^{3+}, Sm^{3+} 共掺时,在波长为 405 nm 的光激发下, Sm^{3+} 基本不发光,全部转化为 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1,2$) 发射。图 7 是样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}, xEu^{3+}$ ($x=0,0.2$) 在波长为 440 nm 的光激发下的发射光谱,其中实线是样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}$ 的发射光谱,虚线是样品 $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}, 0.2Eu^{3+}$ 的发射光谱。从图 7 的实线可以看出,单掺 Sm^{3+} 时,在波长为 440 nm 的光激发下,样品的发射光谱中观察不到 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发射的红光 (613 nm); 而从虚线可以看出,在 Eu^{3+}, Sm^{3+} 共掺时,在波长为 440 nm 的光激发下, Sm^{3+} 基本

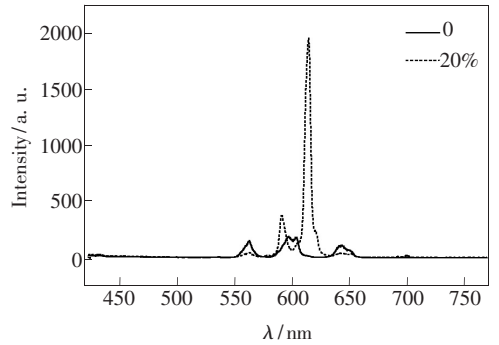


图 6 $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}, xEu^{3+}$ ($x=0,0.2$) 荧光粉在 405 nm 波长激发下的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}, xEu^{3+}$ ($x=0,0.2$) under the 405 nm excitation

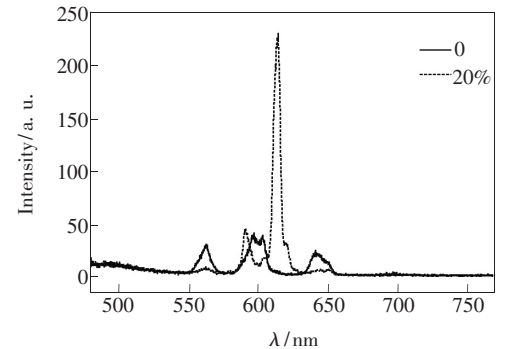


图 7 $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}, xEu^{3+}$ ($x=0,0.2$) 荧光粉在 440 nm 波长激发下的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of $Gd_2(WO_4)_3:0.05Sm^{3+}, xEu^{3+}$ ($x=0,0.2$) under the 440 nm excitation

不发光,全部转化为 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j = 1, 2)$ 发射。由此可以说明,在 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺时,样品不仅在 395 nm 和 464 nm 波长的光激发下以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 发射的红光为主,而且在 405 nm 和 440 nm 波长的光激发下也以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 发射的红光为主,所以, Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺极大地扩展了激发光源的波长范围。

4 结 论

采用共沉淀方法制备了 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 共掺

$\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米发光材料,实验结果表明 Sm^{3+} 的掺入显著增大了 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 发射强度,说明 Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 有明显的敏化作用。用 464 nm 波长的光激发时, Sm^{3+} 对 Eu^{3+} 的敏化作用比用 395 nm 时更强。 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 共掺时,样品不仅在 395 nm 和 464 nm 波长的光激发下发出 613 nm 的红光(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁),而且在 405 nm 和 440 nm 波长的光激发下也能发出 613 nm 的红光,说明 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺扩大了激发光源的波长范围。

参 考 文 献:

- [1] Yi L H, Zhou L Y, Wang Z L, *et al.* $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2 \text{Eu}^{3+}$ as a promising red phosphor for light emitting diode application [J]. *Current Appl. Phys.*, 2010, 10(1):208-213.
- [2] Wang T, Jing Y J, Zhu Y H, *et al.* Progress of the research on tungstate and molybdate red phosphor for white-LED [J]. *China Light & Lighting* (中国照明电器), 2008(2):16-20 (in Chinese).
- [3] Pan Y X, Wu M M, Su Q. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2004, 106(3):251-256.
- [4] Li P L, Yang Z P, Wang Z J, *et al.* Luminescence characteristics of red $\text{LiM} (M = \text{Ca, Sr, Ba})\text{BO}_3: \text{Re}^{3+}$ ($\text{Re} = \text{Eu, Sm}$) phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(2):179-183 (in Chinese).
- [5] Wang X F, Xia W, Xiao Z G. Synthesis and luminescent properties of a novel red phosphor $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}: \text{Eu, Mn}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(3):405-408 (in Chinese).
- [6] Jing Y J, Wang H B, Huang R X, *et al.* Red phosphor $\text{LiEu}(\text{SiO}_2)_{(1/6)} \text{W}_2\text{O}_8$ particles prepared by spray pyrolysis [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, 28(5):715-719 (in Chinese).
- [7] Li B, Shen L J, Zhou Y B, *et al.* Luminescent properties of $\text{YVO}_4 \cdot x\text{TiO}_2: \text{Eu}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(6):758-762 (in Chinese).
- [8] Tang A, Zhang D F, Yang L. Photoluminescence characterization of a novel red-emitting phosphor $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3: \text{Eu}^{3+}$ for white light emitting diodes [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(6):1489-1492.
- [9] Barros B S, de Lima A C, da Silva Z R, *et al.* Synthesis and photoluminescent behavior of Eu^{3+} -doped alkaline-earth tungstates [J]. *J. Phys. chem. Solids*, 2012, 73(5):635-640.
- [10] Gao Y, Lü Q, Wang Y, *et al.* Effects of doping concentration and sintering temperature on luminescence of $\text{CaWO}_4: \text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2012, 61(7):077802-1-9 (in Chinese).
- [11] Yang Z P, Song Y C, Han Y, *et al.* Synthesis and luminescence properties of a novel red $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6: \text{Sm}^{3+}$ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(6):586-590 (in Chinese).
- [12] Li L Z, Yan B, Lin L X, *et al.* Solid state synthesis, microstructure and photoluminescence of Eu^{3+} and Th^{3+} activated strontium tungstate [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2011, 22(8):1040-1045.
- [13] Yan B, Lin L, Wu J H, *et al.* Photoluminescence of rare earth phosphors $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{WO}_4: \text{RE}^{3+}$ and $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_4: \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu, Sm, Dy}$) [J]. *J. Fluoresc.*, 2011, 21(1):203-211.
- [14] Marques A P A, Tanaka M T S, Longo E, *et al.* The role of the Eu^{3+} concentration on the $\text{SrMoO}_4: \text{Eu}^{3+}$ phosphor properties: Synthesis, characterization and photophysical studies [J]. *J. Fluoresc.*, 2011, 21(3):893-899.
- [15] Li L L, Shen X Q, Li L, *et al.* Preparation and characterization of $\text{Li}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}(\text{MoO}_4): \text{Eu}_{0.25}^{3+}$ red-emitting phosphors for white LEDs by organic gel-thermal decomposition process [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, 57(2):198-203.
- [16] Nimishe P, Dhoble S J. Synthesis and photoluminescence characterization of Ce^{3+} and Dy^{3+} activated $\text{ALa}(\text{WO}_4)_2 (A = \text{Na and Li})$ novel phosphors [J]. *Bull. Mater. Sci.*, 2011, 34(5):1119-1125.

- [17] Tang H X, Lü S C. Preparation and luminescent properties of $SrMoO_4:Eu^{3+}$ phosphor for light emitting diode [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2011, 60(3):037805-1-6 (in Chinese).
- [18] Ren Y D, Lü S C. Excitation spectrum intensity adjustment of $SrWO_4:Eu^{3+}$ red phosphors for light-emitting diode [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2011, 60(8):087804-1-6 (in Chinese).
- [19] Meng Q Y, Zhang Q, Li M, *et al.* Study of concentration dependence of luminescent properties for Eu^{3+} doped $CaWO_4$ red phosphors [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2012, 61(10):107804-1-8(in Chinese).

《中国光学》征稿启事

《中国光学》,双月刊,A4开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN22-1400/04;国内外公开发行,邮发代号:国内12-140,国外BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊
- ★万方数字化期刊全文数据库源期刊
- ★中国科技期刊数据库源期刊
- ★荷兰Scopus数据库源期刊
- ★美国《化学文摘》(CA)源期刊
- ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊
- ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊
- ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版:《中国光学》编辑部

投稿网址:<http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址:chineseoptics@ciomp.ac.cn, zgxen@126.com

联系电话:(0431)86176852;(0431)84627061 **传 真:**(0431)84613409

编辑部地址:长春市东南湖大路3888号(130033)