

文章编号: 1000-7032(2015)11-1278-04

Sm³⁺ 掺杂的 SnNb₂O₆ 粉体的光谱特性

李 宁, 段萍萍, 孙旭炜, 王银珍*, 李 炜, 初本莉, 何琴玉

(广东省量子调控工程与材料重点实验室 华南师范大学物理与电信工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 采用熔盐法制备了 Sm³⁺ 掺杂的 SnNb₂O₆ 粉体, 利用 X 射线粉末衍射、扫描电子显微镜对其物相和形貌进行了表征, 用激发、发射光谱和荧光寿命对样品的发光性能进行了研究。结果表明: 所得样品为单斜晶系的 SnNb₂O₆, 在 407 nm 的激发下, 有较强的橙红色发射, 最强峰位于 599 nm, 属于 Sm³⁺ 的 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} 跃迁。

关键词: 熔盐法; SnNb₂O₆: Sm³⁺; 光致发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153611.1278

Photoluminescent Properties of Sm³⁺ Doped SnNb₂O₆ Powders

LI Ning, DUAN Ping-ping, SUN Xu-wei, WANG Yin-zhen*, LI Wei, CHU Ben-li, HE Qin-yu

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials, School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

* Corresponding Author, E-mail: agwyz@aliyun.com

Abstract: Sm³⁺ doped SnNb₂O₆ powders were synthesized by molten-salt growth method. The structure and morphology of SnNb₂O₆: Sm³⁺ were characterized by X-ray diffractometer and scanning electron microscope. The photoluminescent properties were studied by the excitation, emission spectra and fluorescence lifetimes. The results reveal that the obtain samples are monoclinic SnNb₂O₆ powders. Under 407 nm excitation, strong red-orange luminescence can be observed, and the strongest emission peak is located at 599 nm, corresponding to ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} transition of Sm³⁺.

Key words: molten-salt growth method; SnNb₂O₆: Sm³⁺; photoluminescence

1 引 言

铌酸盐材料由于多样的结构和电光特性受到广泛的关注。LiNbO₃^[1]、KNbO₃^[2]、LnNbO₄ (Ln = La, Gd, Y)^[3-4] 和 ANb₂O₆ (A = Ba, Sr, Ca)^[5-7] 等铌酸盐化合物的特性已被广泛地研究。Sn²⁺ 离子具有未共用电子对, 在和八面体配位的过渡金属阳离子 (如 Nb⁵⁺, Ta⁵⁺) 的共同作用下, 会出现二阶 Jahn-Teller 型结构变形, Sn5s 与 O2p 轨道杂化形成新的价带会引起光学特性的改变^[8]。研究表

明, SnNb₂O₆ 在可见光照射下的光学性能不同于其他铌酸盐化合物, 其可见光吸收能力主要由于电子由 Sn5s 轨道组成的价带跃迁到由 Nb4d 轨道组成的导带。由于 SnNb₂O₆ 具有大的比表面能结构的特殊的纳米片状结构, 特别是具有很好的可见光吸收能力^[9-11], 目前关于 SnNb₂O₆ 的研究主要集中在光催化特性方面, 而对于其发光性能的研究尚少有报道。

Sm³⁺ 是目前研究较多的稀土激活离子之一。不同基质中 Sm³⁺ 的发光行为已得到广泛的研究,

收稿日期: 2015-07-18; 修订日期: 2015-08-16

基金项目: 国家自然科学基金(11474104, 51372092)资助项目

但 Sm^{3+} 离子在 SnNb_2O_6 中的发光性质尚未有报道。本文研究了 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 粉体的合成及其发光特性。

2 实 验

2.1 样品制备

在实验所用原料中, Nb_2O_5 、 SnO 、 Sm_2O_3 纯度为 99.99%, NaCl 、 KCl 为分析纯。采用熔盐法制备 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 粉体, 用 NaCl 、 KCl 组成的混合物作为介质, 其中 $n(\text{NaCl}) : n(\text{KCl}) = 1 : 1$ 。按化学计量比 $\text{Sm}_{0.03}\text{Sn}_{0.97}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 称取相应质量的 Nb_2O_5 、 SnO 、 Sm_2O_3 , 确定原材料的总质量, 按原材料和介质的质量比为 1:3 放于玛瑙研钵中, 研细、混匀。将研磨好的材料置于刚玉坩埚中, 还原气氛下 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h, 自然冷却至室温, 取出样品用去离子水溶解并过滤, 将过滤后的产物放入真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 24 h, 取出研细即得黄色的 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 粉体。

2.2 性能测试

样品的 X 射线粉末衍射用日本理学 D/max-III A 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 测得。用 Zeiss Ultra 55 扫描电镜观察所得样品的表面形貌。光谱分析包括发射、激发光谱, 荧光寿命用爱丁堡 FLS920 荧光光谱仪在室温下测得。

3 结果与讨论

3.1 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 粉体物相和形貌

图 1 是 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 样品的 XRD 图。与标准卡片对比, 样品的衍射图谱中的衍射峰数据与单斜晶系的 SnNb_2O_6 (JCPDS No. 01-084-1810) 基本一致, 没有明显的杂质峰, 说明所制备的样品是纯的 SnNb_2O_6 , 掺入 Sm^{3+} 对 SnNb_2O_6 的结构没有明显的影响。

图 2 为 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 粉体的 SEM 图。图 2(a) 中可看出样品的形貌由长条柱形和表面光滑的多面体结构组成, 图 2(b) 和 (c) 中可以看出长条柱形由许多更细的长短一致、直径相近的棒状聚集形成, 形成截面平整的长条柱形。图 2(d)

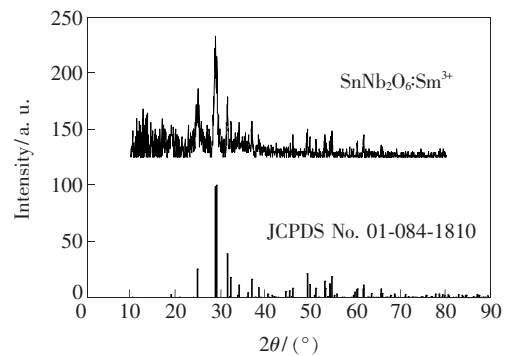


图 1 $\text{SnNb}_2\text{O}_6 : \text{Sm}^{3+}$ 粉体的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{SnNb}_2\text{O}_6 : \text{Sm}^{3+}$ powders

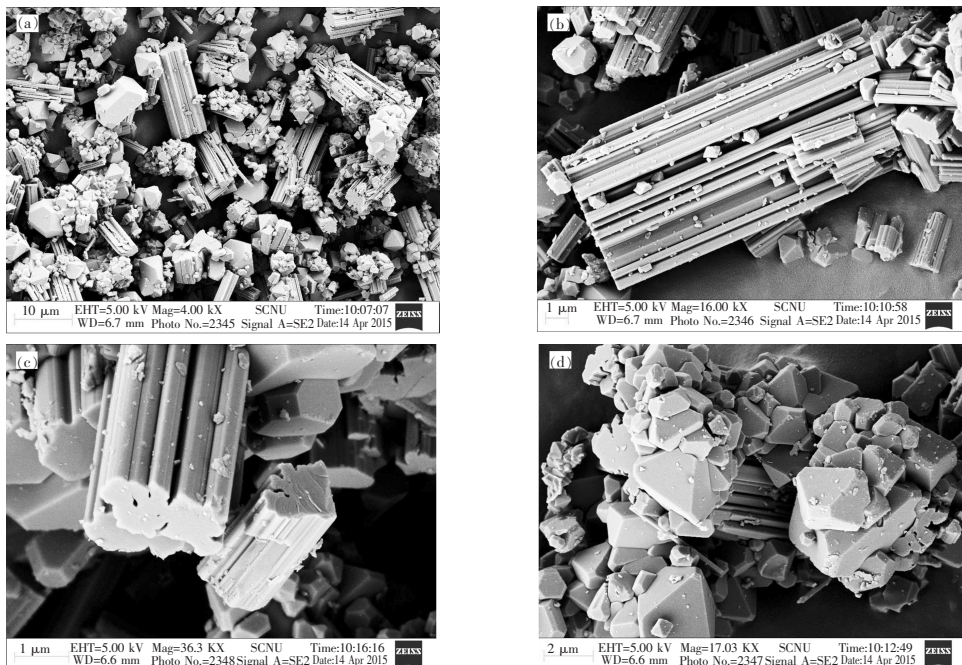


图 2 $\text{SnNb}_2\text{O}_6 : \text{Sm}^{3+}$ 粉体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $\text{SnNb}_2\text{O}_6 : \text{Sm}^{3+}$ powders

中,许多小颗粒的表面光滑、棱角分明的多面体会通过共用表面而形成聚集的多面体结构。样品形貌的形成可能与在相对封闭的环境下,还原碳粉在高温下产生高浓度的还原性气氛及 NaCl 和 KCl 的熔盐的反应环境有很大关系,具体原因有待进一步研究证实。

3.2 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 粉体的光谱特性

图 3 为 407 nm 激发下的 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 粉体的发射光谱。样品在可见光波段有红橙光发射,属于 Sm^{3+} 的 f-f 特征跃迁,发射光谱由位于 564, 599, 646, 709 nm 处的 4 个发射峰组成,分别属于 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) 的特征电子跃迁。最强峰位处于 599 nm 处,为红光发射区域,与 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 磁偶极跃迁相对应,属于允许跃迁,表明 Sm^{3+} 位于对称性格位;而相对较弱的 646 nm 发射属于禁阻的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 电偶极跃迁,表明 Sm^{3+} 位于非对称性格位。在 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 粉体的发射光谱中, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 磁偶极跃迁强度与 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 电偶跃迁相近,故在 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 晶格中,对称格位和非对称各位中都有 Sm^{3+} [12-13]。

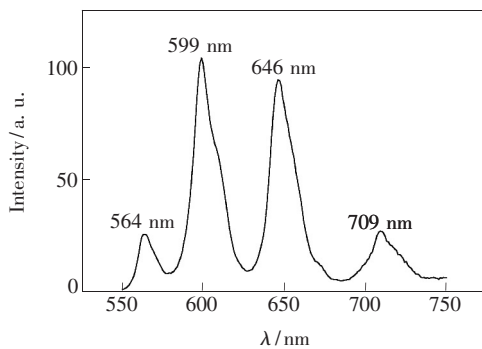


图 3 407 nm 激发下的 $\text{SnNb}_2\text{O}_6:\text{Sm}^{3+}$ 粉体的发射光谱
Fig. 3 Emission spectrum of $\text{SnNb}_2\text{O}_6:\text{Sm}^{3+}$ powders under 407 nm excitation

图 4 为监测 599 nm 得到的 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 粉体的激发光谱。由图可见, Sm^{3+} 在 340 ~ 517 nm 波段内有较丰富的谱线,其中较强的跃迁为 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{D}_{3/2}$ (364 nm)、 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{D}_{1/2}$ (379 nm)、 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ (407 nm)、 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow (^6\text{P}, ^4\text{P})_{5/2}$ (420 nm)、 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (464 nm)、 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (480 nm),最强峰位于 407 nm。在 250 ~ 340 nm 间有一个以 298 nm 为中心的弱宽带激发峰,是基质材料中 O^{2-} 与 Nb^{5+} 、 Sn^{2+} 之间形成的电荷迁移

带,对应着相关电荷跃迁吸收。图 5 为 298 nm 激发下的 $\text{SnNb}_2\text{O}_6:\text{Sm}^{3+}$ 粉体的发射光谱,在 550 ~ 750 nm 间存在一个宽带的发光发射。图中可以观察到 Sm^{3+} 的 f-f 特征跃迁,包含 564, 599, 646, 709 nm 处的 4 个发射峰。用 298 nm 和 407 nm 激发样品,测得的发射光谱的发光峰的位置相同,强度不同,说明 Sm^{3+} 与基质材料之间存在着能量的相互转移,选用 407 nm 的近紫外光进行激发有利于 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 样品的橙红发光。

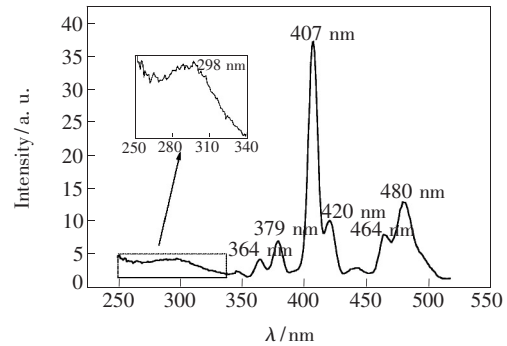


图 4 监测 599 nm 发射的 $\text{SnNb}_2\text{O}_6:\text{Sm}^{3+}$ 粉体的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectrum of $\text{SnNb}_2\text{O}_6:\text{Sm}^{3+}$ powders monitored at 599 nm emission

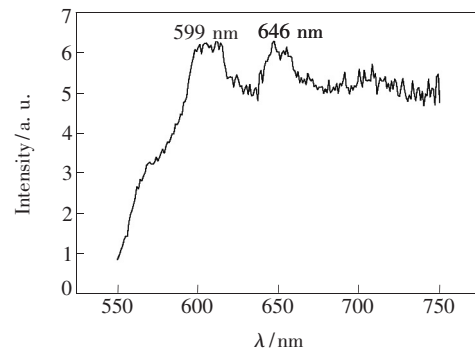


图 5 298 nm 激发下的 $\text{SnNb}_2\text{O}_6:\text{Sm}^{3+}$ 粉体的发射光谱
Fig. 5 Emission spectrum of $\text{SnNb}_2\text{O}_6:\text{Sm}^{3+}$ powders under 298 nm excitation

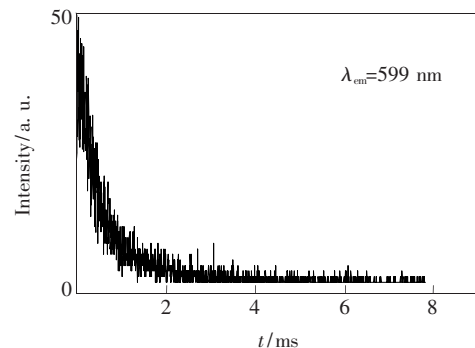


图 6 $\text{SnNb}_2\text{O}_6:\text{Sm}^{3+}$ 粉体的衰减曲线
Fig. 6 Decay curve of $\text{SnNb}_2\text{O}_6:\text{Sm}^{3+}$ powders

在 407 nm 近紫外光激发下,我们测量了样品中与 Sm^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 跃迁相对应的 599 nm 发光的荧光衰减过程,其发光衰减曲线如图 6 所示。样品的衰减曲线满足单指数函数,即 $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ (式中 I 和 I_0 分别为时间 t 和 0 时的 599 nm 处的荧光强度, τ 为荧光寿命),根据拟合曲线得出样品的荧光寿命为 61.56 μs 。样品中 Sm^{3+} 的荧光寿命较短,可能是样品的多晶态结构性猝灭、缺陷杂质、声子发射以及 Sm^{3+} 离子对相互作用决定了电子在 ${}^4\text{G}_{5/2}$ 态上的不稳定,导致荧光寿命较短^[14]。

4 结 论

利用熔盐法制备了 Sm^{3+} 掺杂 SnNb_2O_6 粉体,所得样品是纯的单斜晶系的 SnNb_2O_6 ,由长条柱形和表面光滑的多面体结构组成。在 407 nm 激发下,样品的发射峰位于 564, 599, 646, 709 nm,最强峰位于 599 nm,属于 Sm^{3+} 的特征跃迁。 Sm^{3+} 的 599 nm 衰减曲线符合单指数函数分布,衰减寿命为 61.56 μs 。

参 考 文 献:

- [1] Xia H, Song H, Zeng X, *et al.* Growth and fluorescence spectra of LiNbO_3 single crystals doped with Eu^{3+} by Bridgeman method [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, 85(2):280-285.
- [2] Fang T H, Hsiao Y J, Chang Y S, *et al.* Photoluminescent characterization of $\text{KNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 100(2):418-422.
- [3] Xiao X, Yan B. Hybrid precursors synthesis and optical properties of $\text{LnNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$ blue phosphors and Bi^{3+} sensitizing of Dy^{3+} 's luminescence in YNbO_4 matrix [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, 421(1):252-257.
- [4] Hsiao Y J, Fang T H, Chang Y S, *et al.* Structure and luminescent properties of LaNbO_4 synthesized by sol-gel process [J]. *J. Lumin.*, 2007, 126(2):866-870.
- [5] Xu Y. *Ferroelectric Materials and Their Applications* [M]. Netherland: Elsevier, 2013.
- [6] Ewbank M D, Neurgaonkar R R, Cory W K, *et al.* Photorefractive properties of strontium-barium niobate [J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, 62(2):374-380.
- [7] De Almeida Silva R, De Camargo A S S, Cusatis C, *et al.* Growth and characterization of columbite CaNb_2O_6 high quality single crystal fiber [J]. *J. Cryst. Growth*, 2004, 262(1):246-250.
- [8] Uma S, Singh J, Thakral V. Facile room temperature ion-exchange synthesis of Sn^{2+} incorporated pyrochlore-type oxides and their photocatalytic activities [J]. *Inorg. Chem.*, 2009, 48(24):11624-11630.
- [9] Liang S, Zhu S, Chen Y, *et al.* Rapid template-free synthesis and photocatalytic performance of visible light-activated SnNb_2O_6 nanosheets [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(6):2670-2678.
- [10] Hosogi Y, Kato H, Kudo A. Synthesis of SnNb_2O_6 nanoplates and their photocatalytic properties [J]. *Chem. Lett.*, 2006, 35(6):578-579.
- [11] Seo S W, Noh T H, Park S, *et al.* Solvothermal synthesis of SnNb_2O_6 nanoplates and enhanced photocatalytic H_2 evolution under visible light [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, 39(30):17517-17523.
- [12] Tamura Y, Shibukawa A. Optical studies of $\text{CaS}:\text{Eu}$, Sm infrared stimuable phosphors [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, 32(7R):3187-3192.
- [13] Zhou C L. Study of The Synthesis and Luminescent Properties of SrZnO_2 and New Depoed Phosphor [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2006 (in Chinese).
- [14] Xie P B, Duan C K. The preparation of nanocrystal $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ by combustion method and its luminescent properties [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 1998, 19(2):132-128 (in Chinese).



李宁 (1990 -), 男, 湖北随州人, 硕士研究生, 2013 年于湖北大学获得学士学位, 主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: 2013021576@m.scnu.edu.cn



王银珍 (1971 -), 女, 江苏盐城人, 博士, 副教授, 2006 年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位, 主要从事发光材料、功能材料与器件方面的研究。

E-mail: agwyz@aliyun.com