

Pr³⁺ 掺杂 SrWO₄ 荧光材料的制备与发光性能的研究

樊国栋¹, 王钰¹, 杨激²

(1. 陕西科技大学化学与化工学院, 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021;
2. 陕西彩虹荧光材料公司, 陕西 咸阳 712021)

摘要:通过化学共沉淀法合成了不同 Pr³⁺ 掺杂浓度的 SrWO₄ 荧光材料, 运用 X 射线衍射仪、扫描电镜测试手段对样品进行了结构与形貌表征。测量了各样品的发射和激发光谱, 研究了激活剂 Pr³⁺ 的摩尔分数对发光强度的影响, 确定了 Pr³⁺ 掺杂钨酸铈荧光材料最佳摩尔分数为 7%, SrWO₄:Pr³⁺ 荧光材料的发射光谱由 1 个宽带峰和一些窄带峰组成, 可以被紫外光有效地激发, 300 ~ 500 nm 处的宽带峰是 WO₄²⁻ 的自激发发射, 即 W⁶⁺ → O²⁻ 电荷迁移态的发射, 峰值位于 425 nm 处。500 ~ 700 nm 处的窄带发射峰分别归属于 Pr³⁺ 的 ¹D₂ → ³H₄、³P₀ → ³H₆ 和 ³P₀ → ³F₂ 跃迁, 在 644 nm (³P₀ → ³F₂) 处得到最强的红光发射。随着掺杂摩尔分数的增加, 发光强度降低, 发生了浓度猝灭。

关键词: SrWO₄:Pr³⁺; 稀土掺杂; 共沉淀法; 发光材料

中图分类号: O482.31; O614.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0104-04

Preparation of Pr³⁺ doped SrWO₄ fluorescent material and its luminous performance

FAN Guo-dong¹, WANG Yu¹, YANG Wei²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. Shaanxi IRICO Phosphor Material Co., Ltd., Xianyang 712021, China)

Abstract: SrWO₄ fluorescent materials doped with different concentrations of Pr³⁺ are prepared by chemical co-precipitation method. The X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) are used to characterize the structure and morphology. The excitation and emission spectra of each sample are measured. The effect of different doping concentrations of Pr³⁺ activator on luminescence intensity is studied. The optimal molar fraction of the Pr³⁺ doped tungsten acid strontium is 7%. The emission spectrum of SrWO₄:Pr³⁺ fluorescent material, which can be effectively excited by ultraviolet, has a broad peak and some narrow peaks. The broad peak at 300 - 500 nm ($\lambda_{\max} = 425$ nm) is attributed to the self-excitation of WO₄²⁻, namely the emission of W⁶⁺ → O²⁻ charge transfer state. The narrow peaks at 500 - 700 nm are attributed to ¹D₂ → ³H₄, ³P₀ → ³H₆ and ³P₀ → ³F₂ of Pr³⁺ transition. The strongest red emission can also be reached at 644 nm due to ³P₀ → ³F₂. However, increasing the doping concentration leads to the decrease of the emission intensity, due to the concentration quenching.

Key words: SrWO₄:Pr³⁺; rare earth doping; co-precipitation method; luminescent material

稀土和钨是我国丰富的矿物资源, 而钨酸盐成为了重点研究的无机发光材料之一^[1-2], 其中 SrWO₄ 是一种很好的自激活荧光材料, 在紫外光激发下会发出荧光, 其发光性能稳定, 具有优良的色纯度和稳定的化学性质等, 是一种具有非常广泛应用前景的发光材料^[3-4]。

近 10 余年来, 研究者们对稀土离子掺杂钨酸盐的合成、性质及反应机理进行了一系列研究^[5], 研究工作中多以 Eu³⁺ 掺杂的钨酸盐体系 (例如 CaWO₄) 为研究对象, 对其他种类稀土离子掺杂的钨酸盐的研究报道还很少^[6-9]。稀土离子 Pr³⁺ 的电

子结构为 4f²5d, 基态谱项为 ³H₄, 由于存在一些特殊的能级结构, 如 ³P₀、¹D₂、¹G₄, 可以产生 4f5d → 4f² 和 4f² → 4f² 的有效发射^[9]。如 1997 年, Royce M. R. 等^[10] 发现掺杂了 Pr³⁺ 的 CaTiO₃ 体系的荧光材料具有红色长余辉特性, Zn 和 Mg 的掺入提高了材料的余辉性能。张华京等^[11] 制备了 CaTiO₃:Pr³⁺ 的长余辉发光材料, 其发射波长在 613 nm 处, 具有很强的荧光发射。

基于以上考虑, 笔者以稀土元素 Pr³⁺ 为激活剂, 采用共沉淀法制备了荧光材料 SrWO₄:Pr³⁺, 通过对晶体结构及其发射和激发光谱的分析研究, 探

讨论了激活剂离子的浓度对发光性能的影响。

1 实验

1.1 主要药品及仪器

实验药品: Sr(NO₃)₂ (A. R.)、Ca(NO₃)₂ (A. R.)、Na₂WO₄ (A. R.)、Eu₂O₃ (99.99%)、Sm₂O₃ (99.99%)、硝酸(A. R.)。

采用日本理学 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪对粉末样品进行物相分析,测试条件为 Cu 靶, K α 辐射,测量角度 2θ 为 15 ~ 70°,管电压为 40 kV;利用 FluoroMax-4 型荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱,发射和激发狭缝均为 5 nm;利用日立公司生产的 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜观察样品的形貌。

1.2 实验方法

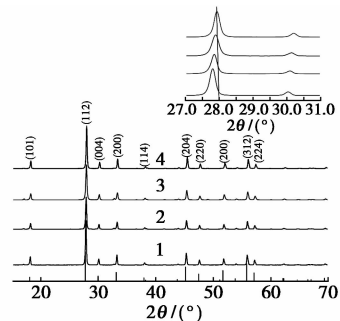
准确称量 Pr₂O₃,将其溶于适量浓硝酸,配制成一定浓度稀土离子的硝酸盐溶液。将 Na₂WO₄ (A. R.) 与 Sr₂(NO₃)₂ (A. R.) 准确称量,用去离子水溶解,配成一定浓度溶液,然后将 Pr(NO₃)₃、Na₂WO₄ 与 Sr₂(NO₃)₂ 溶液按化学组成 SrWO₄: x Pr³⁺ (x 为 Pr³⁺ 的掺杂量, $0 \leq x \leq 9\%$) 准确移取混合,在磁力搅拌器上进行搅拌,混合均匀后静置 12 h,得到白色沉淀物进行抽滤,放入干燥箱中于 80℃ 下烘干。最后将前驱物研磨后高温烧结 3 h,得到粉末样品颗粒,研磨后得到样品。

2 结果与讨论

2.1 Pr³⁺ 掺杂对 SrWO₄ 发光材料结构的影响

部分样品 SrWO₄: x Pr³⁺ ($x=0, 2\%, 7\%, 9\%$) 的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,未掺杂

Pr³⁺ 钨酸锶样品的所有衍射峰峰形与掺杂 Pr³⁺ 的 SrWO₄ 的荧光材料衍射峰峰形一致,与标准卡片 PDF#08-0490 非常吻合,表明 Pr³⁺ 离子的掺入并未改变基质的结构,制备的样品晶型较好,物相单一。所有样品的最强衍射主峰均在 $2\theta = 27.8^\circ$ 左右,对应于(112)晶面,说明合成的样品为四方晶系的白钨矿结构 ($a = b = 5.1468 \text{ \AA}$, $c = 11.951 \text{ \AA}$),空间点群 $I4_1/a(88)$ 。其余衍射峰分别对应(101)、(112)、(004)、(200)、(114)、(204)、(220)、(116)、(312)和(224)晶面。图 1 内插图中发现衍射峰均向大角度方向发生了轻微的偏移,这主要是因为随着掺杂摩尔分数的增加, $R_{Pr^{3+}}$ 与 $R_{Sr^{2+}}$ 相近,高浓度的 Pr³⁺ 进入晶格代替了 Sr²⁺ 的格位,导致晶格发生畸变。



1— $x=0$; 2— $x=2\%$; 3— $x=7\%$; 4— $x=10\%$

图 1 样品 SrWO₄: x Pr³⁺ 的 XRD 图

不同 Pr³⁺ 掺杂摩尔分数的 SrWO₄ 荧光材料的平均晶粒尺寸及晶格常数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,随着 Pr³⁺ 掺入量的增加,晶格常数逐渐减小,掺入量越大,降低程度越大,为高摩尔分数的 Pr³⁺ 替代 Sr²⁺ 导致晶格发生畸变的缘故。根据 Scherrer 公式可以计算出晶粒的粒径约为 37 nm, Pr³⁺ 掺杂并未影响样品晶粒尺寸。

(上接第 103 页)

在 321℃ 时凝胶侧链开始断裂,说明凝胶的耐温、耐盐性能良好。

(3) 封堵实验表明,凝胶在中、低渗透岩芯中具有良好的封堵及耐冲刷性能。

参考文献

- [1] 方道斌,郭睿威,哈润华,等. 丙烯酸酯聚合物[M]. 北京:化学工业出版社,2006:351.
- [2] Kabir A H. Chemical water & gas shutoff technology-an overview: SPE, 72119[P]. 2001-04-06.
- [3] 周明,冯积累,江同文,等. 塔里木油田高温高矿化度油藏三次采油初步研究[J]. 新疆石油地质,2010,(2):163-166.
- [4] 邵水源,涂亮亮. 复合型耐盐高吸水性凝胶的制备[J]. 化工新型材料,2009,(5):22-24.

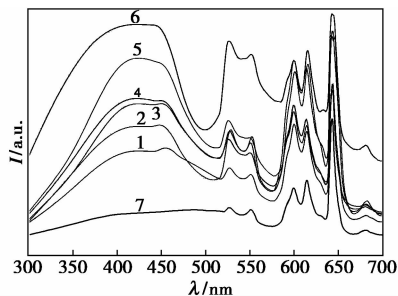
- [5] 秦涛,李海营,杜永慧,等. 油井高温抗盐化学堵剂的研究与应用[J]. 钻采工艺,2003,12(2):86-89.
- [6] 曲萍萍,张子麟. 新型水玻璃堵水剂研究与应用[J]. 石油地质与工程,2009,23(16):113-116.
- [7] 周承强,马骊军,康雪,等. 耐温耐盐 SSS/AMPS/膨润土吸水凝胶的制备与表征[J]. 化工新型材料,2013,(5):105-108.
- [8] 吴伟都,施文荣,王雅琼,等. 质构仪穿透法测定结冷胶凝胶特性[J]. 粮食与食品工业,2010,(5):55-57.
- [9] Peppas N A, Franson N M. The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers[J]. Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 1983, 21(6):983-997.
- [10] 李彪. 聚(N-异丙基丙烯酰胺)/聚丙烯酰胺互穿网络水凝胶的制备及性能[D]. 上海:东华大学,2009.
- [11] 乔从德. 聚乙二醇基智能水凝胶的研究进展[J]. 高分子通报, 2010,(3):23-30. ■

表 1 不同 Pr³⁺ 掺杂摩尔分数荧光材料的平均粒径及晶格常数

样品	平均晶	晶格常数/nm			标准晶格常数/nm		
	粒尺寸/ nm	a	b	c	a	b	c
		SrWO ₄ :0Pr ³⁺	38.02	5.416	5.416	11.950	
SrWO ₄ :2%Pr ³⁺	37.75	5.412	5.412	11.938	5.417	5.417	11.951
SrWO ₄ :7%Pr ³⁺	36.65	5.410	5.411	11.919			
SrWO ₄ :10%Pr ³⁺	36.02	5.393	5.394	11.909			

2.2 SrWO₄:xPr³⁺ 光谱分析

在 254 nm 下激发的不同 Pr³⁺ 掺杂摩尔分数的 SrWO₄ 荧光材料的发射光谱如图 2 所示。样品的发射光谱是由 1 个宽带峰和一些窄带峰组成, 在 300 ~ 500 nm 的宽带峰是 WO₄²⁻ 的自激发发射, 即 W⁶⁺ → O²⁻ 电荷迁移态的发射, 峰值位于 425 nm 处, 其发射谱带较宽, 占据了紫外及可见光区域。500 ~ 700 nm 的发射峰均为 Pr³⁺ 的 4f - 4f 以及 4f - 5d 特征红光发射, 552、600、615、644 nm 分别归属于 Pr³⁺ 的 ¹D₂ → ³H₄、³P₀ → ³H₆ 和 ³P₀ → ³F₂ 跃迁。其中在 644 nm 处的红光发射强度最大。随着 Pr³⁺ 的掺杂量的增加, 其发光强度逐渐增强, 当 Pr³⁺ 的掺杂摩尔分数为 7% 时, 其发光强度达到最大, 继续增加 Pr³⁺ 的摩尔分数, 其发光强度降低。这是由于荧光材料的发光强度与掺杂元素的量密切相关, 也和能量迁移过程中迁移各原子间的距离有关。Pr³⁺ 在受激发跃迁的过程中, 掺杂离子摩尔分数过高, Pr³⁺ 之间的相互作用增强, 离子之间的激发能发生能量迁移, 当能量传递到猝灭杂质及猝灭中心时, Pr³⁺ 开始发生猝灭, 虽然稀土 Pr³⁺ 摩尔分数增加, 但发光强度反而下降^[12-13]。



1—x=0.5%; 2—x=1%; 3—x=2%; 4—x=3%;
5—x=5%; 6—x=7%; 7—x=10%

图 2 SrWO₄:xPr³⁺ 材料的室温光致发射光谱图

Pr³⁺ 掺杂摩尔分数为 7% 时样品的激发光谱 (λ_{em} = 644 nm) 如图 3 所示。从图 3 中可以看出,

200 ~ 300 nm 的短波 UV 区有 1 个较宽的激发谱带, 峰值位于 247 nm, 对应于 ³H₄ (4f²) 基态 → 4f² - 5d¹ 态的吸收跃迁, 说明样品对紫外光有较强的吸收。Pr³⁺ 的 3 个特征激发峰分别位于波长 448、473、492 nm 处, 分别归属于 Pr³⁺ 的 ³H₄ → ³P₂、³H₄ → ³P₁、³H₄ → ³P₀ 跃迁。

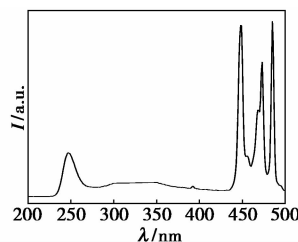


图 3 室温下 SrWO₄:xPr³⁺ 激发光谱图 (Pr³⁺ 掺杂的摩尔分数为 7%)

Pr³⁺ 掺杂摩尔分数为 7% 的荧光材料的磷光光谱如图 4 所示。因为 SrWO₄ 的磷光寿命较短, 在磷光光谱中检测不到 WO₄²⁻ 的发射光谱, 图中显示的是 Pr³⁺ 的特征发射, 样品在 593 nm 处有 1 个发射峰, 归属于 Pr³⁺ 的 4f - 4f (¹D₂ → ³H₄), 其磷光强度较强, 614、643 nm 发射峰减弱, ³P₀ → ³H₆ 和 ³P₀ → ³F₂ 跃迁。该样品发红色光, 这是由于 Pr³⁺ 的 4f5d 态的最低能级低于 ³P₀ 能级, 电子易通过 4f5d 态无辐射弛豫到 ¹D₂ 能级, 从而形成了 ¹D₂ → ³H₄ 对应的 595 nm 处的红光发射, 没有出现 ³P₀ 能级向低能级跃迁产生其他颜色的发射光。

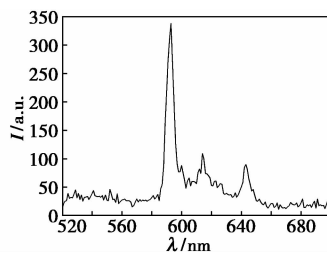


图 4 室温下 247 nm 激发 SrWO₄:7%Pr³⁺ 磷光光谱

2.3 SrWO₄:xPr³⁺ 发光材料形貌及分散性的影响

不同 Pr³⁺ 掺杂摩尔分数的 SrWO₄ 荧光材料的扫描电镜照片如图 5 所示, 该样品均是在 900℃ 下焙烧 3 h。从图 3 中可以观察到, 粉体颗粒类似球形, 粒径大小约为 2 ~ 6 μm, 颗粒间排列非常紧密, 烧结的块体存在少量的孔。掺杂的稀土离子 Pr³⁺ 分散性较好, 微粒尺寸也均匀, 但高温焙烧生成的样品颗粒粒径都较大, 样品发生了轻微的团聚, 扫描电镜照片颗粒的粒径与 XRD 得到的结果存在一定

差距。

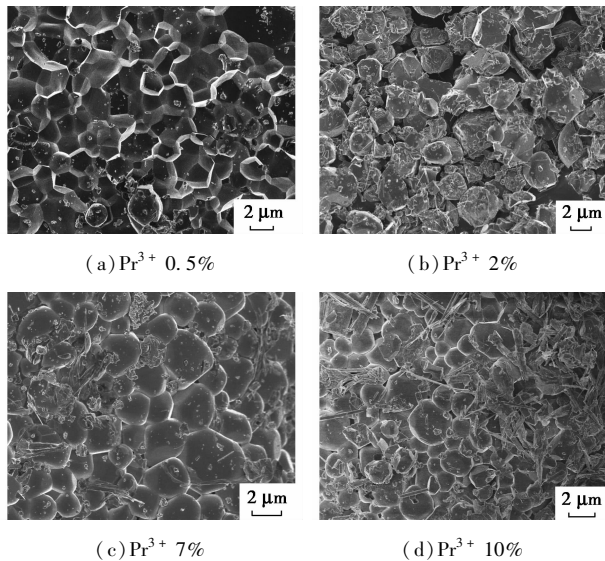


图5 不同 Pr³⁺ 掺杂摩尔分数荧光材料的 SEM 图

SrWO₄ 样品的 EDS 能谱分析如图 6 所示, 样品

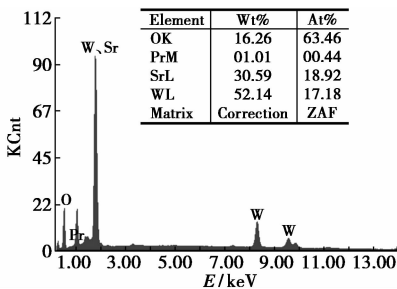


图6 掺杂 SrWO₄ 样品的 EDS 分析

存在 Sr、W、O、Pr, 不含其他杂质元素, 且 Sr、W、O 原子个数比例约为 1:1:4, 符合 SrWO₄ 中的原子成分比例, 测定结果与拟定的化学式基本吻合。

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

根据 1931-CIE 色坐标软件, 表 2 中给出了在短波紫外 247 nm 光激发下不同 Pr³⁺ 掺杂浓度的 SrWO₄ 荧光材料的色坐标值, 从表 2 中可以看出, 其色坐标几乎不变, 都处于红光区。从激发和发射光谱可以看出, 制备的荧光粉适用于紫外区激发。Pr³⁺ 掺杂 SrWO₄ 荧光材料与商品化红色荧光粉

表 2 247 nm 光照下不同 Pr³⁺ 掺杂摩尔分数 SrWO₄ 荧光材料的色坐标值

Pr ³⁺ 掺杂摩尔分数/%	0.5	1	2	3	5	7	10
x	0.6424	0.6439	0.6474	0.6469	0.6513	0.6528	0.6436
y	0.3572	0.3558	0.3523	0.3528	0.3584	0.3560	0.3569

Y₂O₂S:Eu 的色坐标 (0.64, 0.34) 非常接近。因此, 对于白光 LED, 此红光钨酸盐荧光粉具有潜在的应用价值。

3 结论

采用共沉淀法制备稀土离子 Pr³⁺ 掺杂 SrWO₄ 的荧光材料, 测试了样品的微光结构, SrWO₄:Pr³⁺ 晶体颗粒类似球状, 晶粒尺寸约为 37 nm, 由于焙烧温度过高, 样品发生了一定程度的团聚。通过激发、发射和磷光光谱分析表明, 当 Pr³⁺ 掺杂摩尔分数达到 7% 时, SrWO₄:Pr³⁺ 的发射光强度最大, 随着 Pr³⁺ 摩尔分数的增加, 离子之间发生猝灭, 导致荧光材料强度减低, 抑制了 SrWO₄ 的自身发光性能。其主发射峰位于 615 nm 和 644 nm 处, 出现红光发射峰, 有潜力成为近紫外激发的高效红色荧光材料。

参考文献

- [1] 冯晓辉, 孟庆裕, 孙江亭, 等. Eu³⁺ 掺杂 Gd₂W₂O₉ 和 Gd₂(WO₄)₃ 纳米荧光粉发光性质研究[J]. 物理学报, 2011, 3: 111 - 114.
- [2] 李剑秋, 黄志良. 掺 Eu³⁺、Tb³⁺ 钨酸钙的共沉淀法制备及表征[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(4): 76 - 78.
- [3] 王志军, 李盼来, 王颖, 等. 白光 LED 用 LiBaBO₃:Eu²⁺ 材料发光特性研究[J]. 物理学报, 2009, (2): 1257 - 1260.
- [4] Neeraj S, Kijima N, Cheetham A K. Novel red phosphors for solid-state lighting: The system NaM(WO₄)_{2-x}(MoO₄)_x:Eu³⁺ (M = Gd, Y, Bi)[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 387(1): 2 - 6.
- [5] 任艳东, 吕树臣. 发光二极管用 SrWO₄:Eu³⁺ 红光荧光粉激发谱强度的调控[J]. 物理学报, 2011, 60(8): 87804 - 87804.
- [6] 刘正伟, 刘应亮, 袁定胜, 等. CaWO₄ 中 Eu³⁺ 的长余辉发光[J]. 无机化学学报, 2005, 20(12): 1433 - 1436.
- [7] 孟庆裕, 张庆, 李明, 等. Eu³⁺ 掺杂 CaWO₄ 红色荧光粉发光性质的浓度依赖关系研究[J]. 物理学报, 2012, 61(10): 447 - 454.
- [8] 徐冰玉, 王国凤, 李莹, 等. SrWO₄:Eu³⁺ 纳米晶的合成、表征和光致发光性能[J]. 发光学报, 2013, 34(9): 1178 - 1182.
- [9] 符义兵, 张国斌, 吴文清, 等. 真空紫外激发下 Pr³⁺ 掺杂的几种硼酸盐体系的低温光谱特性[J]. 无机材料学报, 2007, 22(2): 373 - 376.
- [10] Royce M R, Matsuda S, Tamaki H. Red emitting long de-cay phosphors: US, 5650094[P]. 1997 - 07 - 22.
- [11] Zhang H J, Liu L Y. Synthesis and luminescent properties of CaTi₃O₉BPr³⁺[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1999, 6(2): 38 - 39.
- [12] 陈仲林, 万体智, 张玉奇, 等. 快速合成长余辉材料绿色照明材料[J]. 中国照明电器, 1999, 6: 5 - 7.
- [13] 谢平波, 段昌奎, 张慰萍. 纳米荧光粉的光致发光研究[J]. 发光学报, 1998, 19(2): 123 - 128. ■