第 48 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 3
2020 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190394

$NaLaMgWO_6:Sm^{3+}$荧光材料的制备及其热稳定性与发光性能

王　雨，王潇慧，李桂芳

(西安电子科技大学先进材料与纳米科技学院，西安 710071)

摘　要：采用固相法合成了新型白光 LED 用橙红色 $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉，并对样品的物相、形貌、发光性质及热稳定性进行了研究。结果表明：$NaLaMgWO_6$ 具有单斜晶系的复合钙钛矿结构。在 406 nm 激发下，$NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉将发射以 645 nm 为主的发射峰，其对应于 Sm^{3+}的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ 跃迁。样品发光强度随 Sm^{3+}掺杂浓度的增大，先增大后减小，Sm^{3+}的最佳掺杂量为 x=0.05。通过对荧光粉的发光浓度淬灭曲线分析，可知 Sm^{3+}在 $NaLaMgWO_6$ 基质中是通过电偶极–电偶极的多极矩相互作用的方式来实现能量传递。研究了不同温度下 $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉的发光特性，通过 Arrhenius 激活能模型对其温度淬灭过程进行分析，证明 Sm^{3+}的 $^4G_{5/2}$ 能级温度淬灭机理为 Crossover 过程，并计算其热激活能 ΔE 约为 0.326 eV。

关键词：荧光粉；光致发光；热稳定性；白光发光二极管
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)03–0447–08
网络出版时间：2019–12–12



Synthesis, Thermal Stability and Photoluminescence Properties of $NaLaMgWO_6:Sm^{3+}$ Phosphors

WANG Yu, *WANG Xiaohui*, *Li Guifang*
(School of Advanced Materials and Nano Technology, Xidian University, Xi′an, 710071, China)

Abstract: A series of orange red–emitting $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ phosphors were synthesized by a conventional solid–state reaction method. The crystal structure, microstructure, luminescence properties and thermal stability were investigated. The results show that $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ crystals form in a monoclinic structure with a space group of $C2/m$. Under an excitation at 406 nm, the emission spectra of $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ phosphors exhibit a most intense red emission peak at 645 nm, corresponding to the $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ transition of Sm^{3+}. The photoluminescence intensity of the sample firstly increases and then decreases with the increase of Sm^{3+} doping concentration. The optimal concentration of Sm^{3+} appears at x=0.05. The mechanism of energy transfer between Sm^{3+} is proved to be dipole–dipole interaction based on the analysis of the concentration quenching curve. In addition, the temperature quenching behavior was also investigated according to the Arrhenius equation, and the results reveal that the quenching process of $^4G_{5/2}$ can be ascribed to the crossover process, and the calculated activation energy is 0.326 eV.

Keywords: phosphor; photoluminescence; thermal stability; white light emitting diodes

白光发光二极管具有亮度高、能耗低、寿命长、体积小和可靠性高等优点，被认为是继白炽灯、荧光灯和高强度气体放电灯之后的第 4 代绿色光源[1]。目前，商业化获得白光 LED 的主要方式是将蓝光 InGaN 芯片与黄色 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$荧光粉相结合，但由于荧光粉的发射光谱中缺乏红色成分，导致白光 LED 的显色指数偏低、色温偏高[2−3]。研究发现：随着近紫外芯片的发展，

收稿日期：2019–06–11。　修订日期：2019–08–08。
基金项目：陕西省自然科学基金(2018JM5151)。
第一作者：王　雨(1991—)，男，硕士研究生。
通信作者：李桂芳(1978—)，女，博士，副教授。

Received date: 2019–06–11.　**Revised date:** 2019–08–08.
First author: WANG Yu (1991–), male, Master candidate.
E-mail: 691583199@qq.com
Correspondent author: LI Guifang (1978–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: gfli@mail.xidian.edu.cn

采用紫外 LED 芯片+三基色(红、绿、蓝)荧光粉来获得白光的方式能有效改善前一种方法的局限性，且该方法具有成本低，易于控制等优势。目前已经商品化的红、绿、蓝三基色荧光粉主要为 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 红粉、$ZnS:Cu^{+},Al^{3+}$绿粉和 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$蓝粉[4–5]。但是，红粉、蓝粉与绿粉相比存在发光效率低、热稳定性差的缺点，因此开发能够被近紫外光有效激发的红色荧光粉成为该领域研究的热点。

由于稀土离子(RE^{3+})掺杂的 $NaLaMgWO_6$ 钨酸盐荧光材料具有成本低、合成简便、物理化学稳定以及在近紫外光区有较强的吸收等优点，而受到广泛的关注[6–14]。$NaLaMgWO_6$ 具有单斜晶系的复合钙钛矿结构，空间群为 *C*2/*m*。晶胞参数为 *a*=0.780 74 nm、*b*=0.781 58 nm、*c*=0.789 77 nm，*β*=90.136°。在这种复合钙钛矿结构中，*A* 位 Na^+和 La^{3+}形成层状长程有序结构；*B* 位 Mg^{2+}/W^{6+}与周围的氧离子形成氧八面体，且这些氧八面体按岩盐结构在空间形成长程有序结构层[6–8]。当稀土离子 RE^{3+}掺杂进入 $NaLaMgWO_6$ 基质材料时，由于其与基质中 La^{3+}具有相近的离子半径和电负性，因此 RE^{3+}易取代 La^{3+}而形成替位式掺杂，从而引起相应的光发射。目前关于 $NaLaMgWO_6$ 为基质荧光粉的研究主要集中在 Eu^{3+}掺杂的红色荧光粉。Liu 等[9]采用溶胶–凝胶法合成 $NaLaMgWO_6:Eu^{3+}$红色荧光粉，研究了荧光粉的晶体结构和发光性质。结果表明：在 395 和 465 nm 的近紫外光和蓝光激发，$NaLaMgWO_6:Eu^{3+}$荧光粉的发射以 617 nm 为主的红光，Eu^{3+}的最佳掺杂浓度为 50% (摩尔分数)。Ran 等[10]采用能带理论计算了 $KLaMgWO_6:Eu^{3+}$荧光粉的电子分布函数和声子色散关系曲线，并结合光致发光测试分析了 $KLaMgWO_6:Eu^{3+}$荧光粉的发光特性。Liu 等[11]研究了 Li^+掺杂对$(Na,Li)LaMgWO_6:Eu^{3+}$荧光粉发光性能的影响规律。研究表明：$NaLaMgWO_6:Eu^{3+}$荧光粉在白光 LED 用红色荧光粉方面具有潜在的应用前景。Sm^{3+}和 Eu^{3+}是稀土离子中两种重要的红光激活剂离子，Sm^{3+}和 Eu^{3+}的能级结构相似，在近紫外光激发下，Sm^{3+}呈现以 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{J/2}$ (J=5，7，9)为主的橙红色发射[12–14]。然而，目前关于 Sm^{3+}掺杂的 $NaLaMgWO_6$ 荧光粉的光致发光特性方面的报道还较少。

以 $NaLaMgWO_6$ 为基质材料，采用传统高温固相法合成了 Sm^{3+}掺杂的 $NaLaMgWO_6:Sm^{3+}$系列荧光粉，并对该样品的晶体结构、形貌和发光特性进行了系统的研究，探讨了 $NaLaMgWO_6:Sm^{3+}$荧光粉的浓度淬灭机理及温度淬灭机理。

1 实验

1.1 样品制备

原料为分析纯的 Na_2CO_3 和 $MgCO_3$ 以及 La_2O_3 (99.95%)、Sm_2O_3 (99.9%)和 WO_3 (99.9%)。首先按照 $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ ($0\leqslant x\leqslant 0.07$)化学计量比称取上述初始材料，将称好的原料与少量无水乙醇混合在一起置于球磨机中进行球磨 5 h。然后，用将球磨好的混合物料进行洗涤后倒入培养皿中，80 ℃干燥 12 h 得前驱粉体。最后将前驱粉体置于箱式炉中 1 100 ℃煅烧 4 h 得到粉末样品。

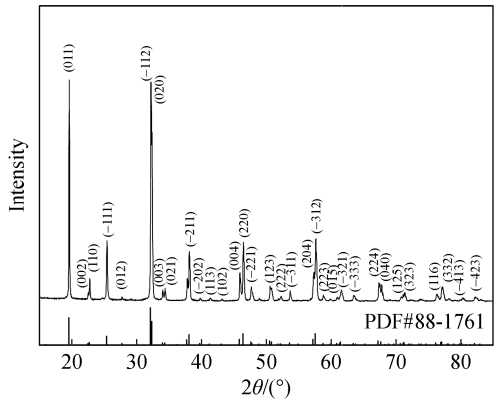
1.2 样品表征

采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对样品的物相进行测定，辐射源为 Cuk_α 射线 (λ=0.154 18 nm)，工作条件：管电压 36 kV，管电流 40 mA，采集步长 0.02°，采集范围 15°~85°。利用 Apreo+HiVac 场发射扫描电子显微镜对样品的微观形貌及成分进行分析。利用日本日立公司的 F-7000 型荧光分光光度计测量样品的室温光致发光特性，激发源为 150 W 氙灯，激发、发射窄缝宽度均为 2.5 nm。在相同的荧光光谱仪上配套了一个自加热组件，测试荧光粉的热稳定性，并对其温度淬灭机理进行分析。采用 FluoroLog–3 型荧光稳态瞬态荧光光谱仪测试样品的荧光寿命。

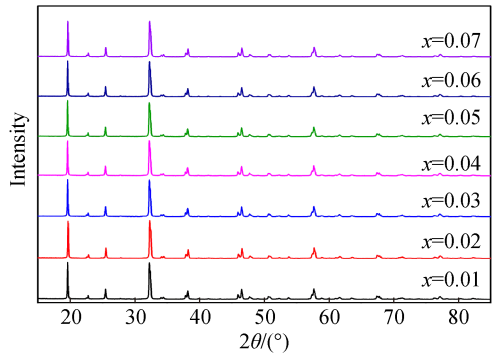
2 结果与讨论

2.1 物相与晶体结构分析

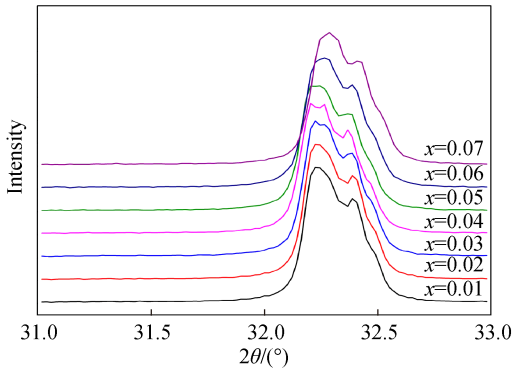
图 1a 为 1 100 ℃煅烧 4 h 所得 $NaLa_{0.99}Sm_{0.01}MgWO_6$ 荧光粉的 XRD 谱。由图 1a 可以看出，样品的 XRD 衍射峰与(NaLa)(MgW)O_6 (JCPDS 88–1761)标准卡片的衍射峰一一对应，没有观察到任何杂相峰，这表明 $NaLa_{0.99}Sm_{0.01}MgWO_6$ 荧光粉具有单一物相，属于单斜晶系的复合钙钛矿结构。为了进一步研究 Sm^{3+}的掺杂浓度对荧光粉晶体结构的影响，对 $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ ($0\leqslant x\leqslant 0.07$)系列荧光粉进行了 XRD 衍射分析，其结果如图 1b 所示。所有样品具有相似的 XRD 谱，其晶体结构均为单斜晶系的复合钙钛矿结构，这说明 Sm^{3+}取代 La^{3+}并没有改变样品的晶体结构，而是形成了完全固溶体。此外，观察图 1c 又发现，随着 Sm^{3+}掺杂浓度的增大，位于 31°~33°之间晶面的衍射峰单调地向大角度方向偏移。根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知，



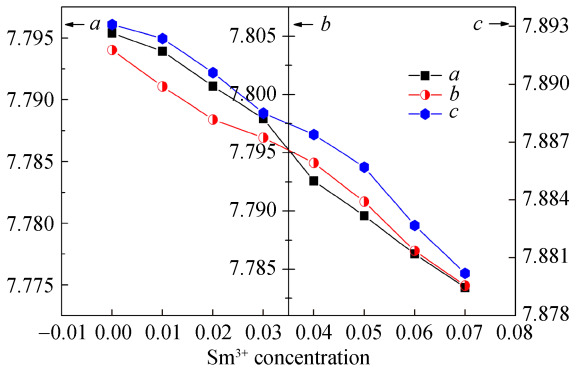
(a) XRD patterns of $NaLa_{0.99}Sm_{0.01}MgWO_6$



(b) XRD patterns of $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$



(c) Enlarged XRD patterns in the range of 31°–33°



(d) Lattice parameters

图 1　不同 Sm^{3+}掺杂浓度 $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉的 XRD 谱和晶格常数

Fig. 1　XRD patterns and lattice parameters of $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ phosphors at different Sm^{3+} doping concentration

造成这种峰偏移的主要原因是由于用半径较小的 Sm^{3+} (R_{Sm}^{3+}=0.107 9 nm, CN=9)去替位式取代半径较大的 La^{3+} (R_{La}^{3+}=0.121 6 nm, CN=9)时，离子半径的差异导致晶胞参数变小所引起的[15]。为了进一步证实以上结论，采用 JADE 软件对 $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉的晶格常数进行计算，其结果如图 1d 所示。随着 Sm^{3+}掺杂浓度的增大，晶格常数 a、b、c 均呈现单调递减的趋势。当 x=0 时，a=0.779 54 nm、b=0.780 38 nm、c=0.789 31 nm，当 x 增大到 0.07 时，a、b、c 分别减小到 0.777 48、0.778 36 和 0.788 02 nm。

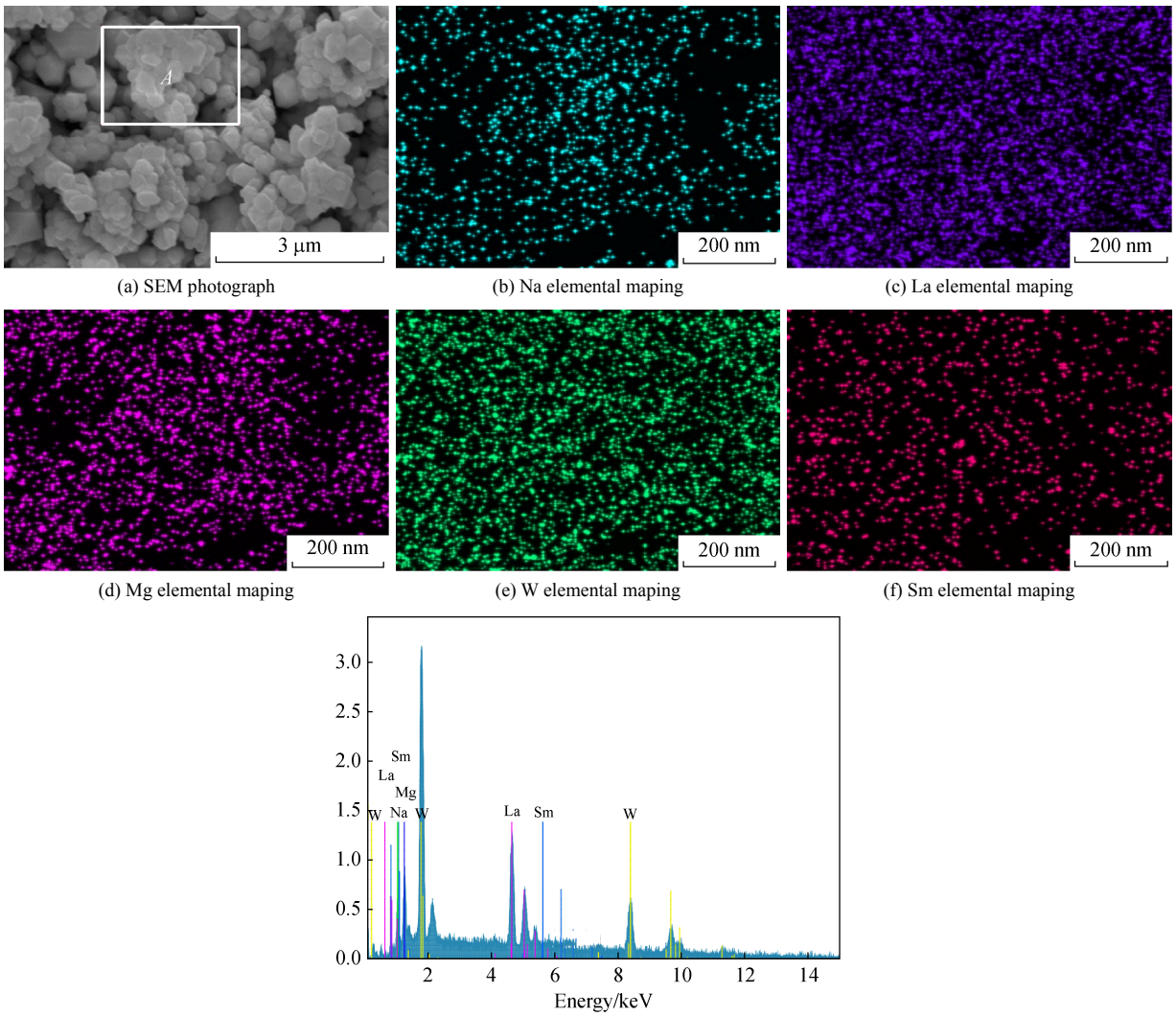
2.2　颗粒形貌分析

为了研究 Sm^{3+}掺杂对 $NaLaMgWO_6$ 样品微观形貌的影响，分别采用场发射扫描电子显微镜和其配备的能谱分析仪对 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 样品的微观形貌和成分组成进行了分析，其结果如图 2 所示。由图 2a 可以看出，样品由类球形的颗粒组成，分散性较好，颗粒大小较为均匀，颗粒直径分布在 0.1~0.2 μm 之间。此外，$NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 样品的 EDX 分析结果显示，样品晶粒由 Na，La，Mg，W，Sm 和 O 元素组成，且 Na，La，Mg，W 和 Sm 各元素在整个晶粒中是均匀分布的。结合图 1 可知，Sm^{3+}掺杂进入 $NaLaMgWO_6$ 基质时是以替位式方式取代 La^{3+}而进入基质晶格。

2.3　光致发光性分析

图 3 为 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱。由图 3 可以看出，在 645 nm 监测下，$NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$的激发光谱由位于 200~350 nm 的宽激发带和一系列位于 350~500 nm 的窄激发峰组成。宽带峰来自于电荷迁移带(CTB)，其主要由 $O^{2-}\rightarrow W^{6+}$的电荷迁移带和 $O^{2-}\rightarrow Sm^{3+}$的跃迁峰组成。位于 350 至 500 nm 波长范围内的线状激发峰则来自于 Sm^{3+}的 4*f*–4*f* 的跃迁吸收，从左到右依次为 $^6H_{5/2}\rightarrow{}^4H_{9/2}$ (346 nm)，$^6H_{5/2}\rightarrow{}^4D_{3/2}$ (363 nm)，$^6H_{5/2}\rightarrow{}^4D_{1/2}$ (377 nm)，$^6H_{5/2}\rightarrow{}^4F_{7/2}$ (406 nm)，$^6H_{5/2}\rightarrow{}^4P_{5/2}$ (418 nm) [16–17]。其中位于 406 nm 处的激发峰强度较强，其对应于 Sm^{3+}的 $^6H_{5/2}\rightarrow{}^4F_{7/2}$ 跃迁，与现阶段合成白光 LED 所用的近紫外光 LED 芯片相符。在 406 nm 激发下，$NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 的发射光谱由位于 565、600 和 645 nm 3 个发射峰组成，其分别对应于 Sm^{3+}的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$、$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 和 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ 的 4f 轨道电子跃迁峰。根据跃迁选择定则，Sm^{3+}的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$ 跃迁属于允许的磁偶极跃迁，$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ 属于禁阻的电偶极跃迁，而

$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 既包含磁偶极跃迁又包括部分电偶极跃迁[18]。此外，由图 3 还可以看出，位于 645 nm 的电偶极跃迁峰强度远远高于位于 565 nm 处的磁偶极跃迁峰强度，即呈现橙红色发光。这一结果也进一步证实，在 $NaLaMgWO_6$ 复合钙钛矿结构中，Sm^{3+} 部分取代了 La^{3+}而处于非中心对称格位。



(a) SEM photograph (b) Na elemental maping (c) La elemental maping

(d) Mg elemental maping (e) W elemental maping (f) Sm elemental maping

(g) EDX spectrum of area *A* in Fig. 2 (a)

图 2 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉的 SEM 照片、元素面扫描图和 EDX 能谱

Fig. 2 SEM image, elemental mapping and EDX spectrum of $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ phosphors

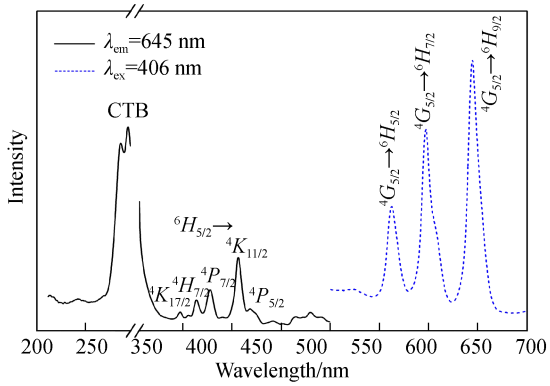


图 3 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱

Fig. 3 Excitation and emission spectra of $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ phosphor

图 4 为在 406 nm 激发波长下，不同 Sm^{3+}掺杂浓度的 $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉的发射光谱，图 4 中插图为位于 645 nm 发射峰的强度与 Sm^{3+}掺杂浓度的关系曲线。由图 4 可见：随 Sm^{3+}掺杂浓度的增大，样品发射光谱中发射峰的位置和峰型均不变，而样品的发射强度呈现明显的改变。当 Sm^{3+}的掺杂浓度较低时($x\leqslant0.05$)，样品的发光强度随着 Sm^{3+}掺杂浓度的增大而单调升高。这是由于随着 Sm^{3+}掺杂量的增加，发光中心的离子数目也相应增加，故发光强度增强。但当 Sm^{3+}的掺杂量进一步增大时($x>0.05$)，Sm^{3+}与 Sm^{3+}之间的距离缩短，相互作用增强，无辐射的能量传递几率增强，导致发光强度

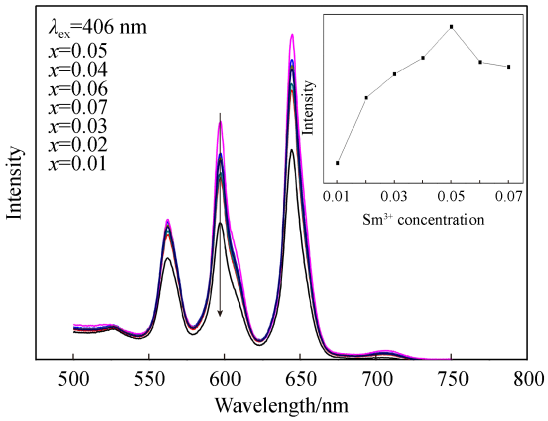


图 4　$NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉的发射光谱，插图为发光强度与 Sm^{3+}浓度关系曲线

Fig. 4　Emission spectra of $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ phosphors, Upper inset shows the influence of the Sm^{3+} concentration on the emission intensity

明显降低，即产生了浓度淬灭效应。根据 Blasse 的研究，能量传递的临界距离(R_C)可以通过公式(1)计算[19–20]：

$$R_c = 2\left(\frac{3V}{4\pi\chi_c N}\right)^{1/3} \tag{1}$$

式中：N 为晶体中包含的分子数；V 为晶胞体积；χ_c 为临界浓度。对于 $NaLaMgWO_6$ 基质来说，N=4，V=0.482 46 nm，χ_c=0.05。将上述参数带入方程(1)计算得临界距离 R_C 约为 1.6 nm。稀土离子之间的无辐射能量传递过程包括交换相互作用和多极矩相互作用。当临界距离 R_C <0.5 nm 时，Sm^{3+}之间的能量传递主要以交换相互作用为主，当临界距离 R_C>0.5 nm 时，Sm^{3+}之间的能量传递则以多极矩相互作用为主。因此，$NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉中 Sm^{3+}的浓度淬灭是通过多极矩相互作用完成的。

多极矩相互作用包括：电偶极–电偶极，电偶极–电多极和电多极–电多极交互作用。根据 Dexter 理论，当荧光材料中掺杂的激活剂离子浓度大于浓度淬灭值时，其发光强度 I 与激活剂浓度 x 之间存在如下关系式[21]：

$$\frac{I}{x} \propto \left(\beta x^{\frac{\theta}{3}}\right)^{-1} \text{ 或 } \lg\left(\frac{I}{x}\right) = C - \left(\frac{\theta}{3}\right)\lg x \tag{2}$$

式中：x 为掺杂浓度；C 和 β 均为材料系数(同一基质为常数)，当 θ 分别为 6，8，10 时分别表示电偶极–电偶极、电偶极–电多极和电多极–电多极交互作用。按照式(2)对 $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉中 Sm^{3+}的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ 跃迁发射峰强度 lg(I/x)与浓度 lg(x)之间的关系进行了分析，结果如图 5 所示，其中拟合线性关系的斜率值约为–1.52，即 θ=4.56。结合 1 式和 2 式结果，表明在 $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉中 Sm^{3+}之间的能量传递主要是通过电偶极–电偶极的多极矩相互作用来实现的。

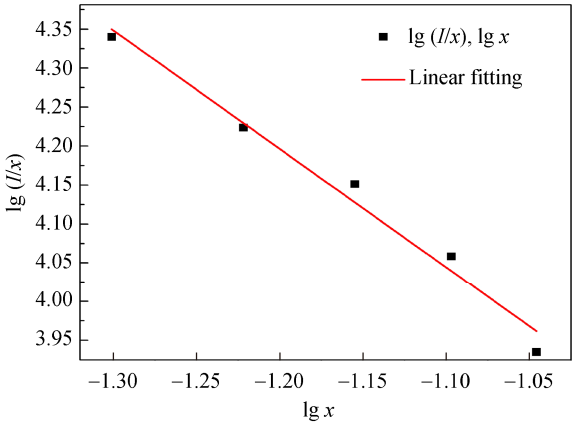


图 5　$NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉中 Sm^{3+}的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ 跃迁发射峰强度 lg(I/x)与浓度 lg(x)关系曲线

Fig. 5　Relation between the lg (I/x) and lg (x) for $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ transition of Sm^{3+} in $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$

图 6 为 $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉在不同 Sm^{3+}掺杂浓度下的发光强度衰减曲线。结果表明，衰减曲线可以用下面的双指数公式进行拟合[22–23]：

$$I(t) = I_o + A_1\exp(-t/\tau_1) + A_2\exp(-t/\tau_2) \tag{3}$$

其中：I_0 和 I 分别为时间等于 0 和 t 时荧光粉的发光强度；A_1、A_2 为常数，τ_1、τ_2 为荧光寿命。并且有效荧光寿命取决于 τ_1 和 τ_2，其计算方法如公式 4 所示：

$$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \tag{4}$$

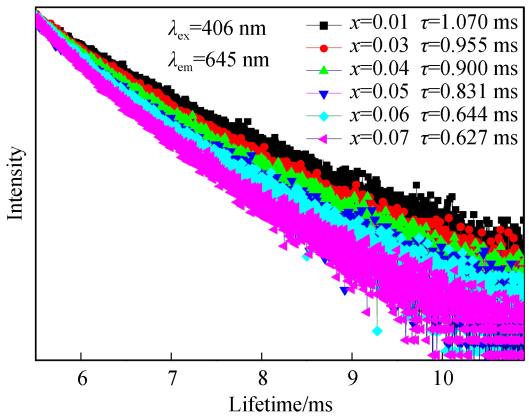


图 6　$NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉中 Sm^{3+} $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ 跃迁衰减曲线

Fig. 6　Decay curves of $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ transition of Sm^{3+} in $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ phosphors

根据式(3)和式(4)计算得出 Sm^{3+}的掺杂浓度为 0.01、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07 时，其荧光寿命分别为 1.070、0.955、0.900、0.831、0.644 和 0.627 ms。荧光寿命随着 Sm^{3+}浓度的增大单调减小。这主要是由于随着 Sm^{3+}掺杂浓度的增大，相邻 Sm^{3+}离子之间的距离减小，非辐射跃迁几率增大，从而导致荧光寿命变小。

2.4 粉体色坐标分析

采用 CIE 1 931 色度学标准计算了 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉在 406 nm 激发下的 CIE 色坐标为(0.518, 0.469)，如图 7 所示。此外，为了更好地分析 $NaLaMgWO_6:Sm^{3+}$荧光粉的显色性能，采用下列公式对样品的色纯度(Color purity)进行计算[24]：

$$\text{Color purity}=\frac{\sqrt{(x-x_i)^2+(y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2+(y_d-y_i)^2}} \tag{5}$$

其中：(x_d, y_d)为标准黄色坐标，其值为(x_d=0.518, y_d=0.469)；(x_i, y_i)为国际照明委员会规定的值，为(x_i=0.310 1, y_i=0.316 2)；(x, y)为样品的色坐标。根据 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉的色坐标计算其色纯度为 96.9%。较好的色纯度进一步证实了 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉在白光 LED 用荧光粉领域的潜在应用前景。

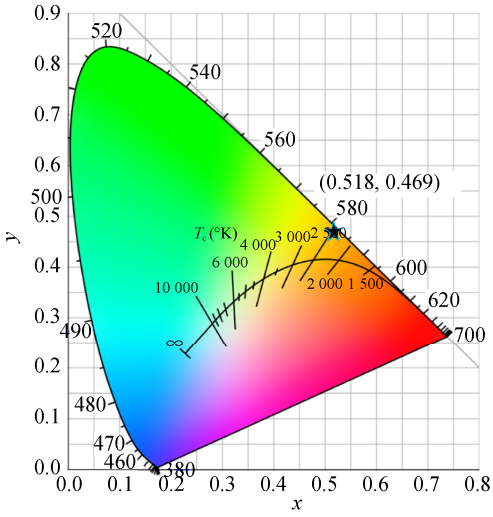
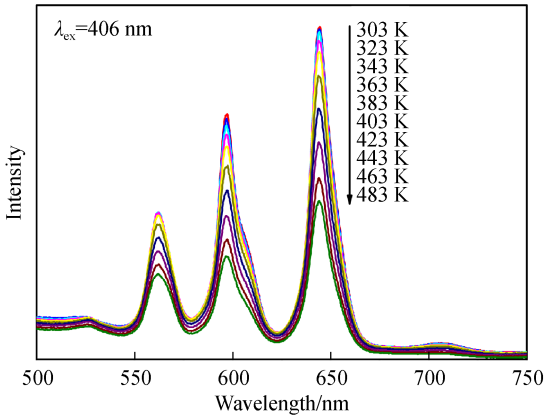


图 7 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉的 CIE 色坐标图

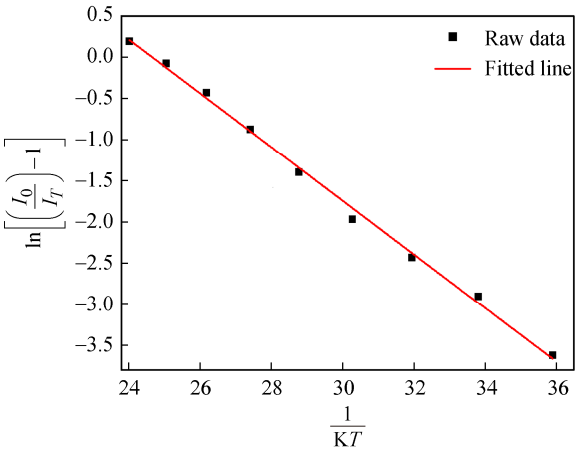
Fig. 7 CIE chromaticity coordinates of $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ phosphors

2.5 热稳定性分析

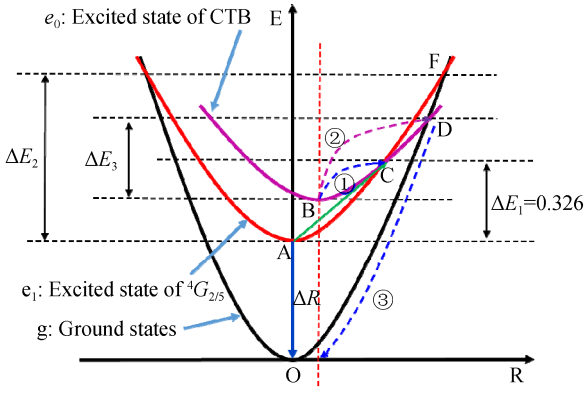
图 8a 为 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉在不同温度下(303 K~483 K)的发射光谱。从图 8a 可以看出，$NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉的发光强度随着温度的升高单调的减弱，当温度升高到 483 K 时，荧光粉的发光强度减小到初始强度(T=303 K)的 49.7%。此结果与其它钨酸盐基质荧光粉相比，表现出较好的热稳定性[25]。



(a) PL spectra of phosphor at different temperatures



(b) Dependence of $\ln[(I_0/I_T)-1]$ *vs* $1/KT$



(c) Configurational coordinate diagram

图 8 不同温度下 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉的发光特性

Fig. 8 Photoluminescence properties of $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ phosphor at different temperatures

已有研究证实：Crossover 过程在 Sm^{3+}的 $^4G_{5/2}$ 能级温度淬灭过程起着主导作用[26–27]。为了进一步

探究 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉的温度淬灭过程，采用 Arrhenius 公式描述了发光强度与温度之间的关系，即：

$$I(T)=\frac{I_0}{1+c\exp(-\Delta E/kT)} \quad (6)$$

式中：I_0 为初始温度下的发光强度；$I(T)$为温度 T 时的发光强度；c 为与基质相关的常数；k 为 Boltzmann 常数(8.629×10^{-5} eV/K)；ΔE 为温度淬灭过程中从 $^4G_{5/2}$ 跃迁至 CTB 所需要跨跃的激活能。根据上面 6 式对 $\ln[(I_0/I_T)-1]$与 $1/kT$ 的关系进行线性拟合，其结果如图 8b 所示。$\ln[(I_0/I_T)-1]$与 $1/kT$ 呈现较好的直线关系，ΔE 为 0.326 eV。图 8c 为 Crossover process 温度淬灭机理示意图。在近紫外光(406 nm)激发下，处于基态(g)的电子会被激发到 $O^{2-}\rightarrow Sm^{3+}$的电荷跃迁带 CTB ($e_0$)和 Sm^{3+}激发态 $^4G_{5/2}$ (e_1)。在室温下，大部分处于 CTB 能级 B 处的电子可以通过电子–声子相互作用的方式克服 B–C 的势垒高度(过程①)跃迁回激发态 e_1，并与处于激发态能级 A 处的电子一起通过辐射跃迁回到基态，从而产生橙红色的跃迁发射峰。随着温度的升高，处于激发态 e_1 能级上的电子虽然不能克服较大的势垒高度 ΔE_2 而回到基态，但其可能克服较小的势垒高度 ΔE_1，然后沿过程①→过程②→过程③的路径，以无辐射弛豫的方式回到基态，最后激发能以热能形式消散在基质晶格中[28]。因此 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉较大的热激活能 ΔE_1 (0.326 eV)导致其具有较好的热稳定性。

3　结论

采用固相法在 1 100 ℃合成了单相 $NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 系列橙红色荧光粉。在 406 nm 近紫外光激发下，$NaLa_{1-x}Sm_xMgWO_6$ 荧光粉的发射光谱由位于 565 nm ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$)、600 nm ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$)和 645 nm ($^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$) 3 个发射峰组成，其中最强发射峰位于 645 nm 处。荧光粉的发射强度随着 Sm^{3+}浓度的增大呈现出先增大后降低的趋势，其淬灭浓度为 x=0.05。通过对荧光粉的浓度淬灭曲线分析，判断出 Sm^{3+}在 $NaLaSmMgWO_6$ 基质中的浓度淬灭机制属于电偶极–电偶极的多极矩相互作用。此外，研究了不同温度下 $NaLa_{0.95}Sm_{0.05}MgWO_6$ 荧光粉的发光特性，利用 Arrhenius 公式计算得热激活能 ΔE 约为 0.326 eV。研究结果表明：$NaLaMgWO_6:Sm^{3+}$荧光粉在白光 LED 用橙红色荧光粉方面具有较好的应用前景。

参考文献:

[1] 万军, 王璠, 吴立昂, 等. $Ca_2AlSi_3O_2N_5:Sm^{3+}$荧光粉制备及发光特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2016(s1): 550–553.
WAN Jun, WANG Pan, WU Li'an, et al. Rare Metal Mater Eng (in Chinese), 2016(s1): 550–553.

[2] 李世龙, 吕超, 闵鑫, 等. $La_7O_6(BO_3)(PO_4)_2$: Eu^{3+}/Tb^{3+}荧光材料的制备及其光致发光性能[J]. 无机化学学报, 2017, 33(5): 761–768.
LI Shilong, LV Chao, MIN Xin, et al. J Inorg Chem (in Chinese), 2017, 33(5): 761–768.

[3] GUO H, HUANG X Y. Low-temperature solid-state synthesis and photoluminescence properties of novel high-brightness and thermal-stable Eu^{3+}activated $Na_2Lu(MoO_4)(PO_4)$ red-emitting phosphors for near-UV-excited white LEDs[J]. J Alloys Comp, 2018, 764(5): 809–814.

[4] GUO H, HUANG X Y, ZENG Y J, et al. Synthesis and photoluminescence properties of novel highly thermal stable red-emitting $Na_3Sc_2(PO_4)_3$: Eu^{3+} phosphors for UV-excited white-light-emitting diodes[J]. J Alloys Compd, 2018, 741(15): 300–306.

[5] Li Q B, Zhang L, Zhen F Z, Photoluminescence enhancement of novel K(Y,Lu)$CaWO_6$: Eu^{3+} red phosphor prepared by controllable citrate-EDTA complexing method[J]. Ceram Int, 2018, 44(13): 15565–15571.

[6] HOU J S, YIN X, HUANG F Q, et al. Synthesis and photoluminescence properties of $NaLaMgWO_6$: RE^{3+} (RE=Eu, Sm, Tb) phosphor for white LED application[J]. Mater Rese Bull, 47 2012, 47(6): 1295–1300.

[7] 李桂芳, 杨倩, 卫云鸽. 复合钙钛矿型$NaLaMgWO_6$: Eu^{3+}红色荧光材料的制备及发光性能研究[J]. 无机材料学报, 2017,9: 936–942.
LI Guifang, YANG Qian, WEI Yunge. J Inorg Mater (in Chinese), 2017, 9: 936–942.

[8] ZHANG L, LU Z, HAN P D, et al. Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+}-activated double perovskite NaGdMg(W, Mo)O_6- a potential red phosphor for solid state lighting[J]. J Mater Chem C, 2012, 1: 54–57.

[9] LIU Q, LI X B, ZHANG B, et al. Structure evolution and delayed quenching of the double perovskite $NaLaMgWO_6$: Eu^{3+} phosphor for white LEDs[J]. Ceram Int, 2016, 42(14): 15294–15300.

[10] RAN W G, Hyeon M N, Byung K M, et al. Crystal structure, electronic structure and photoluminescence properties of $KLaMgWO_6$: Eu^{3+} phosphors[J]. J Lumin, 2018, 197: 270–276.

[11] LIU Q, SHEN J L, XU T, et al. Enhanced luminescence of a Eu^{3+}-activated double perovskite (Na,Li)$LaMgWO_6$ phosphor based on A site inducing energy transfer[J]. Ceram Int, 2016, 42(12): 13855–13862.

[12] LIANG Y J, Hyeon M N, RAN Weiguang, et al. The design and synthesis of new double perovskite (Na,Li)YMg(W,Mo)O_6: Eu^{3+} red phosphors for white light-emitting diodes[J]. J Alloy Comp, 2017, 716(5): 56–64.

[13] Li L, TANG X H, JIANG Z Q, et al. $NaBaLa_2(PO_4)_3$: A novel host lattice for Sm^{3+}doped phosphor materials emitting reddish-orange light[J]. J Alloy Comp, 2017, 701(15): 515–523.

[14] SHI Y S, SHI J J, DONG C, Luminescence characteristics and J-O analysis of $BaWO_4$: 3%Sm^{3+} crystal for yellow phosphors[J]. Ceram Int, 2017, 43(15): 16356–16361.

[15] SHANNON R D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides[J]. Acta

Cryst, 1976, A32, 751.

[16] ZHANG Y Y, BIN J X, MEI L F, Synthesis and luminescence properties of reddish orthosilicate oxyapatite phosphor $LiGd_9(SiO_4)_6O_2$: Sm^{3+}[J]. J Lumin, 2019, 206: 645–648.

[17] 苏小娜, 万英, 周芷萱, 等. Na_2CaSiO_4: Sm^{3+}, Eu^{3+}荧光粉的发光特性和能量传递[J]. 物理学报, 2017 66(23): 100–107.
SU Xiaona, WAN Ying, ZHOU Zhixuan, et al. Acta Phys Sin(in Chinese), 2017, 66(23): 100–107.

[18] DURIRAJAN A, BALAJI D, KAVI R K, et al. Sol-gel synthesis and photoluminescence analysis of Sm^{3+}: $NaGd(WO_4)_2$ phosphors[J]. J Lumin, 2016, 170(2): 743–748.

[19] CHEN P, YANG D M, HU W Y, et al. Photoluminescence properties and structure of double perovskite Ba_2ZnWO_6: Eu^{3+}, Li^+ as a novel red emitting phosphor[J]. Chem Phys Lett, 2017, 689(1): 169–173.

[20] FAN J, ZHANG W T, DAI S Y, et al. Effect of charge compensators A^+ (A = Li, Na and K) on luminescence enhancement of $Ca_3Sr_3(PO_4)_4$: Sm^{3+} orange-red phosphors[J]. Ceram Int, 2018, 44(16): 20028–20033.

[21] RAJENDRAN M, VAIDYANATAN S. New red emitting phosphors $NaSrLa(MO_4)_3$: Eu^{3+}[M = Mo and W] for white LEDs: Synthesis, structural and optical study[J]. J Alloy Compd, 2019, 789(15): 919–931.

[22] CHEN C T, LIN T J, Molokeev M, et al. luminescent properties and theoretical calculations of novel orange-red-emitting $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$: Sm^{3+} phosphors for white light-emitting diodes[J]. Dyes Pigm, 2018, 150: 121–129.

[23] ZHONG J S, XU M, CHEN D Q, et al. Novel red-emitting Sr_2LaSbO_6: Eu^{3+} phosphor with enhanced $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ transition for warm white light-emitting diodes[J]. Dyes Pigm, 2017, 146: 272–278.

[24] HUANG X Y, LI B, GUO H, et al. Molybdenum-doping induced photoluminescence enhancement in Eu^{3+}-activated $CaWO_4$ red-emitting phosphors for white light-emitting diodes[J]. Dyes Pigm, 2017, 143: 86–94.

[25] CHEN P, HU W Y, YANG D M, et al. Ba_2ZnWO_6: Sm^{3+} as promising orange-red emitting phosphors: Photoluminescence properties and energy transfer process[J]. Phys B: Phys Cond Matter, 2018, 530: 127–132.

[26] CHEN C T, LIN T J, MOLOKEEV M S, et al. Synthesis, luminescent properties and theoretical calculations of novel orange-red-emitting $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$: Sm^{3+} phosphors for white light emitting diodes[J]. Dyes Pigm, 2018, 150: 121–129.

[27] LI J Y, PANG R, YU Z, et al. Preparation and luminescence properties of orange-red $Ba_3Y_4O_9$: Sm^{3+} phosphors[J]. J Rare Earth, 2018, 36(7): 680–684.

[28] LIU Q, WANG L X,HUANG W T, et al. Enhanced luminescence properties of double perovskite (Ba, Sr)$LaMgSbO_6$: Eu^{3+} phosphors based on composition modulation[J]. J Alloy Comps, 2017, 717: 156–163.