

Hydrothermal Synthesis of $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ Microcrystallines and their Luminescent Properties

Yan-yan Wei¹, Xin Lai, Jian Bi, Chan-juan Liu, Yi Luo, Yang Li, Dao-jiang Gao, Dun-min Lin

¹College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu, China 610066

Email: daojianggao@126.com

Abstract: $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ solid solution microcrystallines were synthesized by hydrothermal method; the crystal structure, surface morphology and room temperature photoluminescence properties of the microcrystallines were investigated by through X-ray diffraction(XRD), scanning electron micrograph(SEM) and fluorescence analysis(FA). Our results show that the $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ microcrystallines were scheelite structure with tetragonal symmetry. The doping of Dy^{3+} inhibits the grain growth, decreases the intrinsic emission of WO_4^{2-} complex ions and enhances the peaks located at 480nm and 575nm of Dy^{3+} ion, giving the maximum at $x=0.01$. The obtained $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.01}$ microcrystalline is a promising phosphor and its grain size is about 4 μm .

Keywords: $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ microcrystallines; hydrothermal method; Synthesis; luminescent properties

水热法合成 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ 微晶及其发光性能

魏艳艳¹, 赖欣, 毕剑, 刘婵娟, 罗怡, 李阳, 高道江, 侯敦敏

¹四川师范大学 化学与材料科学学院, 成都, 中国, 610066

Email: daojianggao@126.com

摘要: 利用水热法制备了稀土掺杂的 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ 固溶体微晶, 通过 XRD、SEM、荧光分析等测试手段对微晶结构、形貌和发光性能进行了表征。结果表明: $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ 固溶体微晶为四方晶相的白钨矿结构。稀土离子 Dy^{3+} 的掺入抑制固溶体微晶的生长, 降低了 CaWO_4 微晶本征发射峰的强度, 而加强了 480nm 和 575nm 处的 Dy^{3+} 特征发射峰强度, 并在 $x=0.01$ 时达到最大。合成的 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ 微晶晶粒尺寸约为 4 μm , 可以作为一种有希望的荧光材料用于实践中。

关键词: $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ 微晶; 水热法; 合成; 发光性能

1 引言

白钨矿型钨酸盐 AWO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 等) 晶体是典型的荧光材料, 其发光起源于具有四面体结构的 WO_4^{2-} 配离子, 其中 W^{6+} 离子位于四面体的中心, 4 个 O^{2-} 离子位于四面体的 4 个顶角。白钨矿型钨钼酸盐在发光二极管、超大屏幕显示器、激光器基质等方面具有广泛的应用。

在白钨矿钨酸盐家族中, 钨酸钙因具有化学性质和耐辐照性稳定、价格合适、容易制备等优点, 早在 1896 年就第一个被用做 X 射线发光材料的化合物, 而且沿用至今。由于 CaWO_4 的发射光谱是一个单一的宽带谱, 限制了它更广泛的应用。因此, 如何调控 CaWO_4 发射

光谱及其发射波长, 是相关研究的热点。目前, 大多采用掺入一些激活剂元素来实现。这些激活剂种类繁多, 其中应用比较多的是稀土离子, 这是因为稀土离子具有丰富的光谱带, 发射峰几乎覆盖了从紫外到红外的所有波长; 而且稀土离子的半径和碱土金属离子半径相近, 可以很容易的掺入碱土金属钨钼酸盐, 形成固溶体微晶^[1,2]。例如, Fang Lei, Su Yiguo 等采用固相法合成了发射红光的 Eu^{3+} 掺杂的 CaWO_4 微晶^[3,4], Liao Jingsheng 等采用水热法制备了发射绿光的 Tb^{3+} 掺杂 CaWO_4 微晶^[5], 以及稀土离子掺杂其它白钨矿结构的钨钼酸盐材料^[6~9]。

目前稀土离子掺杂钨钼酸盐多采用高温固相法, 此类方法获得的微晶形貌极为不规整, 并且颗粒比较大, 不利于荧光粉在实际中的应用^[3, 10]。水热合成法具有反应温度低、制备产物物相纯、形貌规整、粒度均一等优点^[11]。本文采用水热合成法制备 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ 系列固

资助信息: 国家自然科学基金(50472103); 四川省青年科技基金(08ZQ026-054); 四川师范大学科研基金(08KYL02); 四川省教育厅重点项目(09ZA092)。

溶体微晶, 并通过 XRD、SEM、FA 等分析 Dy^{3+} 掺杂及其掺杂浓度对其结构、形貌及性能。

2 试验

2.1 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶的制备

分别以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (AR, $\geq 99.5\%$, 成都市科龙化工试剂厂)、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR, $\geq 99.5\%$, 成都市科龙化工试剂厂) 和 Dy_2O_3 (AR, $\geq 99.5\%$, 上海晶纯试剂有限公司) 配制 0.2mol/L 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、0.4mol/L 的 Na_2WO_4 和 0.05mol/L 的 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。按生成 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶的化学计量比, 加入相应的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 利用水热法制备 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶, 具体的工艺流程如图 1 所示。

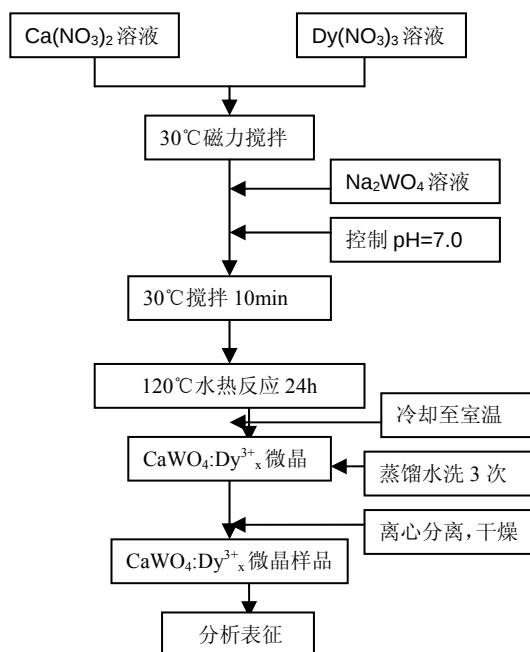


Figure1. Flow chart for preparation of $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ microcrystallines via the hydrothermal method

图 1. 水热法制备 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶工艺流程图

2.2 固溶体微晶的性能及表征

微晶的晶相结构采用 X 射线衍射仪(XD-2 型, 北京普析。辐射源为 $\text{CuK}\alpha$, 管压为 40kV, 管电流为 30mA, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$)进行分析; 采用扫描电子显微镜(JSM-5900, JEOL, 日本。加速电压 20kV)对微晶的形貌进行表征; 微晶的光学性能则采用荧光分

析仪(F-7000, Hitachi, 日本)对其分析表征。

3 结果与讨论

图 2 是水热法制备的 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶的 XRD 衍射图。

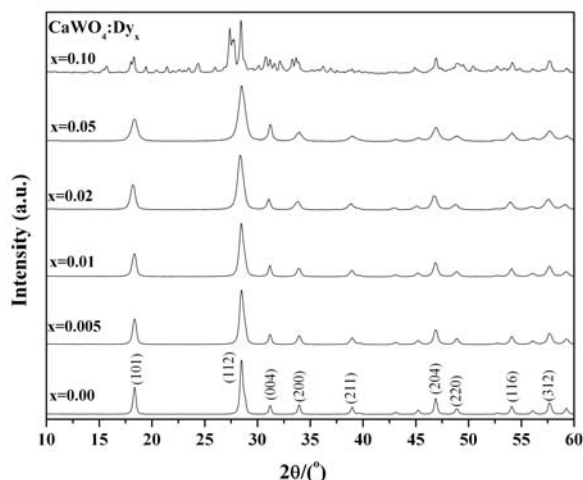


Figure2. XRD patterns of $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ microcrystallines synthesized by hydrothermal method

图 2. 水热法制备 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶的 XRD 图谱

从图 2 可以看出: 当稀土的掺入量 $x \leq 0.05$ 时, 水热法制备的 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶均结晶良好, 与 JCPDS 标准 PDF 卡片(CaWO_4 , No. 85-0854)对照, 显示它们都是四方晶相的白钨矿结构, 和其它文献报道基本一致^[12-15]。微晶的特征衍射峰(101)、(112)、(004)、(200)、(211)、(204)和(312)等均明显显露, 并且随着溶液中 x 值的增加, 衍射峰峰宽逐渐变大。其原因是少量 Dy^{3+} (离子半径: 90.8pm) ($x \leq 0.05$) 取代晶胞中部分 Ca^{2+} (离子半径: 99pm) 格位, 并不会引起微晶结构的改变, 只是 Dy^{3+} 的离子半径比 Ca^{2+} 的稍小, 由 Bragg 方程: $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ 可知^[16], 相应的衍射峰有稍微向高角方向偏移现象。衍射峰的宽化, 表明随着 Dy^{3+} 的掺入, $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶的尺寸减小, 晶粒生长受到抑制。但是 Dy^{3+} 掺入过多, 将严重抑制微晶晶相结构的生长, 出现微晶结构畸变, 主衍射峰(112)甚至宽化为两个峰, 如图 2 中当 $x=0.10$ 时的 XRD 图谱。

图 3 是 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶的 SEM 图。

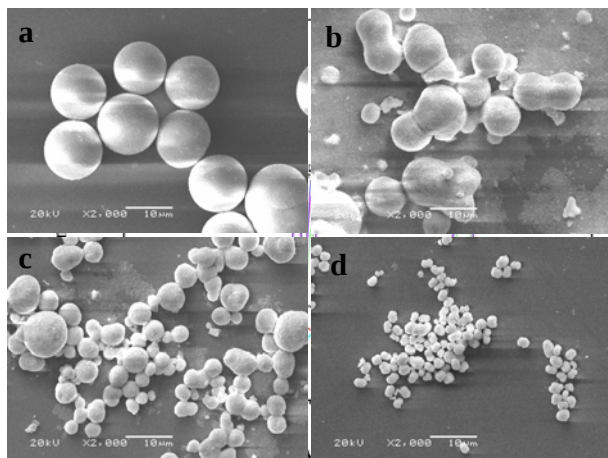


Figure3. SEM images of $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ microcrystallines via the hydrothermal method

(a) CaWO_4 ;(b) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.005}$;(c) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.01}$;(d)
 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.05}$

图 3. 水热法制备 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶 SEM 图谱

(a) CaWO_4 ;(b) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.005}$;(c) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.01}$;(d)
 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.05}$

从图中可以看出：所有固溶体微晶均为表面光滑的球状体，晶粒随 Dy^{3+} 掺杂量增加而逐渐减小。未掺杂稀土离子 Dy^{3+} 时，即纯 CaWO_4 微晶，晶粒大小均匀，平均尺寸约为 $10\mu\text{m}$ (图 3a)。当 Dy^{3+} 掺入后， $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶的尺寸明显减小 (图 3c-d)；且随着 x 逐渐增大，晶粒逐渐减小，颗粒大小也变得有些不均匀。当 $x=0.01$ 时，晶粒平均粒径为 $4\mu\text{m}$ ，当 x 增至 0.05 时，粒径仅为 $1\mu\text{m}$ 。这表明 Dy^{3+} 对 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 微晶的生长有明显的抑制作用，且稀土掺杂量越多抑制作用越强，这也和前面的 XRD 结果相一致的。

图 4 是 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶的室温激发图谱。

纯 CaWO_4 微晶激发波长位于 256nm 处，是 WO_4^{2-} 络合离子的典型激发波长。当稀土离子 Dy^{3+} 掺入之后，从图 4 可以非常明显地看出：随着掺杂量 x 的增大， 256nm 处的激发波长逐渐减弱，而在 $350\text{nm}\sim 470\text{nm}$ 之间出现一系列锐的 Dy^{3+} 的典型激发峰，其中 353nm 处的峰最尖锐、强度最高。因此采用 353nm 近紫外光对 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶进行激发，获得其室温发射光谱，如图 5 所示。

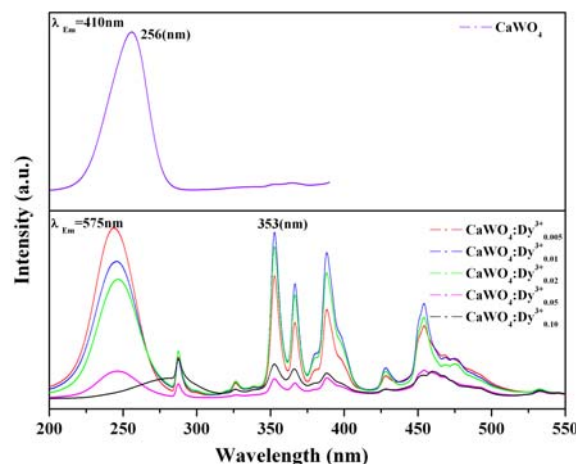


Figure4. Excitation spectra of the as-synthesized $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ microcrystallines at room temperature.

图 4 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶的室温激发图谱

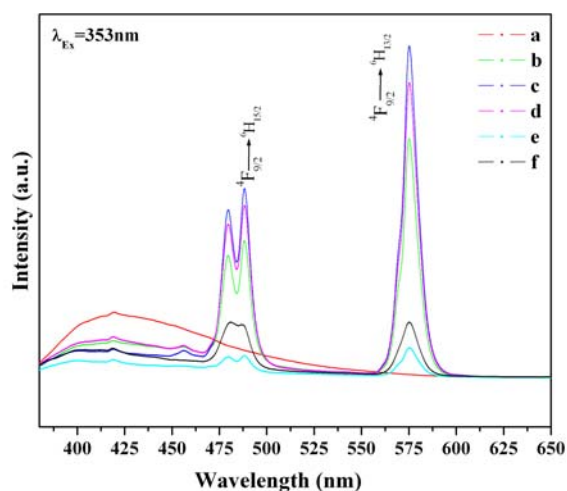


Figure5. Emission spectra of $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ microcrystallines at room temperature

(a) CaWO_4 ;(b) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.005}$;(c) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.01}$;
(d) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.02}$;(e) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.05}$;(f) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.10}$

图 5 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 固溶体微晶的室温光致发光图

(a) CaWO_4 ;(b) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.005}$;(c) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.01}$;
(d) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.02}$;(e) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.05}$;(f) $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_{0.10}$

从图 5 可以看出：在 353nm 近紫外光激发下，纯 CaWO_4 微晶发射峰约位于 410nm 处，是一个宽的发光带，这是自激活 CaWO_4 特有的发射光谱带^[12, 13]。当稀土离子 Dy^{3+} 掺入之后， 410nm 附近的发射峰逐渐减弱；同时在 480nm 处出现一偶合双峰、 575nm 处出现一锐而强的黄发射峰，这是稀土离子 Dy^{3+} 的典型发射峰，分别对应于 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 跃

迁。另外还可发现,随着 Dy^{3+} 的掺入量(即 x)的增加, $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ 固溶体微晶中 Dy^{3+} 的特征峰强度呈现先增大后减小的趋势,并在 $x=0.01$ 时,达到最大。这是因为少量稀土离子可以有效促进能量转化,获得的微晶具有较好的光学性能;但过多的掺入稀土离子会抑制微晶生长,导致晶粒过小(图 3d),降低微晶发光强度,甚至高浓度稀土离子 Dy^{3+} 还会引起发光猝灭效应。因此,选择合适的稀土离子掺杂量,对微晶的光学性能具有重要作用。本文中 $x=0.01$ 是水热法制备 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ 固溶体微晶比较合适的掺杂量。

4 结论

利用水热法制备了 Dy^{3+} 掺杂的 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ 固溶体微晶,研究了 Dy^{3+} 的掺入量(即 x)对微晶的结构、形貌和光学性能的影响。当 $x \leq 0.05$ 时,制备的 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}_x$ 固溶体微晶为四方晶相的纯白钨矿结构,微晶为球形,颗粒大小随着 x 的增加逐渐减小。在 353nm 近紫外光激发下,位于 410nm 处的 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 四面体本征发射峰随着 x 的增加逐渐减小;而位于 480nm 和 575nm 处的 Dy^{3+} 的特征发射峰强度呈现先增加后减小的趋势,且在 $x=0.01$ 时达到最大。

References (参考文献)

- [1] Qiong Wei, Donghua Chen. Luminescence properties of Eu^{3+} and Sm^{3+} coactivated $\text{Gd}(\text{III})$ tungstate phosphor for light-emitting diodes[J]. Optics & Laser Technology, 2009, 41: 783-787.
- [2] Jinsheng Liao, Bao Qiu, Herui Wen, et al. Synthesis process and luminescence properties of Tm^{3+} in AWO_4 ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) blue phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487: 758-762.
- [3] Lei Fang, Yan Bing. Hydrothermal synthesis and luminescence of $\text{CaMoO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($M=\text{W}, \text{Mo}; \text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb}$) submicro-phosphors[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181: 855-862.
- [4] Yiguo Su, Liping Li, Guangshe Li. Synthesis and Optimum Luminescence of CaWO_4 -Based Red Phosphors with Codoping of Eu^{3+} and Na^+ [J]. Chem. Mater, 2008, 20(19): 6060-6067.
- [5] Jinsheng Liao, Bao Qiu, Herui Wen, et al. Photoluminescence green in microspheres of $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ processed in conventional hydrothermal[J]. Optical Materials, 2009, 31: 1513-1516.
- [6] Linghong Yi, Liya Zhou, Zhengliang Wang, et al. $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ as a promising red phosphor for light-emitting diode application[J]. Current Applied Physics, 2010, 10: 208-213.
- [7] Ieda L.V. Rosa, Ana Paula A. Marques, M.T.S. Tanaka, et al. Europium(III) Concentration Effect on the Spectroscopic and Photoluminescent Properties of $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}$ [J]. Journal of Fluorescence, 2009, 19(3): 495-500.
- [8] Piaoping Yang, Chunxia Li, Wenxin Wang, et al. Uniform $\text{AMoO}_4:\text{Ln}$ ($A=\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}; \text{Ln}=\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) submicron particles: Solvothermal synthesis and luminescent properties[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182: 2510-2520.
- [9] Jinsheng Liao, Bao Qiu, Herui Wen, et al. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ novel green phosphor[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44: 1863-1866.
- [10] Xu Li, Zhiping Yang, Li Guan, et al. Synthesis and luminescent properties of $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{R}^+$ ($\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478: 684-686.
- [11] Xurong Xu, Mianzeng Su. Optical and Luminescent Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 611-614 (Ch). 徐叙瑗, 苏勉曾. 发光学与发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 611-614.
- [12] Chen Z., Gong Q., Zhu J., et al. Controllable synthesis of hierarchical nanostructures of CaWO_4 and SrWO_4 via a facile low-temperature route[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44: 45-50.
- [13] Titipun Thongtem, Sulawan Kaowphong, Somchai Thongtem. Influence of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of AWO_4 ($A=\text{Ca}, \text{Sr}$) prepared by cyclic microwave irradiation[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 7765-7769.
- [14] Eung Soo Kim, Soon Ho Kim, Burtrand I. Lee. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of CaWO_4 ceramics for LTCC applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26: 2101-2104.
- [15] Yanggang Wang, Junfeng Ma, Jiantao Tao, et al. Synthesis of CaWO_4 nanoparticles by a molten salt method[J]. Materials Letters, 2006, 60: 291-293.
- [16] Gongdu Zhou, Lianyun Duan. Basis of Structural Chemistry[M]. Beijing: Beijing University Press, 1997. 368 (Ch). 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1997. 368.