

$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺钨钼酸盐上转换发光材料的研究

王 伟 朱红波

(克拉玛依职业技术学院,独山子 833699)

摘 要 采用水热法合成了镱离子(Yb^{3+})/铒离子(Er^{3+})分别共掺杂钨酸钆银(AGWO)、钼酸钆银(AGMO),分别制得钨酸钆银:镱/铒($\text{AGWO}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$)上转换发光材料、钼酸钆银:镱/铒($\text{AGMO}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$)上转换发光材料,采用 X-射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)以及荧光光谱仪对合成样品的结构特征、表面形貌以及发光性能进行了表征。研究表明:在不同浓度 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺条件下,所得粉体样品的物相分别与 AGWO、AGMO 基质物相一致;随着合成条件的变化,样品具有不同的形貌: $\text{AGWO}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 呈棒状、 $\text{AGMO}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 呈粒状;在 980nm 激光激发条件下,可以观测到波长位于 525nm、550nm 处的绿色发射光谱和波长位于 660nm 处的红色发射光谱,分别对应于 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525nm)、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (550nm) 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (660nm) 特征跃迁。通过对比可发现,在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂浓度相同的条件下,AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 具有较强的发射强度。

关键词 AgGdW_2O_8 , $\text{AgGdMo}_2\text{O}_8$, 上转换, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺

Research on $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped tungsten molybdate up-conversion luminescent phosphor

Wang Wei Zhu Hongbo

(Karamay Vocational & Technical College, Dushanzi 833699)

Abstract Ytterbium ion (Yb^{3+})/erbium ions (Er^{3+}) co-doped tungsten acid gadolinium silver (AGWO) and molybdate acid gadolinium silver (AGMO) phosphors were prepared by hydrothermal synthesis method, respectively made of tungsten acid gadolinium silver: ytterbium ion/erbium ions ($\text{AGWO}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) and molybdate acid gadolinium silver: ytterbium ion/erbium ions ($\text{AGMO}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) up-conversion luminescence materials. Structures of which were measured by X-ray powder diffraction (XRD), the surface morphology of phosphors were characterized by scanning electron microscopy (SEM), and the up-conversion luminescent properties of phosphors were characterized by Hitachi F-4600 fluorescence spectrometer (pumped by 980nm laser diode). The results showed that with different co-doped concentrations of Yb^{3+} and Er^{3+} , the structure of phosphors were consistent to AGWO and AGMO. Along with the change of synthetic conditions, phosphors showed different morphology: $\text{AGWO}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ was present rod, $\text{AGMO}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ was present granular. Under 980nm excitation, green and red emissions centered at 525, 550 and 660nm were observed, which are ascribed to $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525nm), $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (550nm) and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (660nm) transition of Er^{3+} . Through the contrast to phosphors can be found, when Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped concentration ratio was the same, AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ showed stronger emission intensity.

Key words AgGdW_2O_8 , $\text{AgGdMo}_2\text{O}_8$, up-conversion, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doping

在光致发光中,上转换发光是一种反斯托克斯(anti-Stokes)现象,即通过多光子机制将能量低的长波辐射转化为能量高的短波辐射。稀土离子由于其丰富的能级结构被广泛用于上转换发光材料。其中,铒离子(Er^{3+})对位于红外区特定波长的光具有较强的吸收能力,且其绿光辐射具有较高的猝灭浓

度,因此 Er^{3+} 是实现红外光到可见光上转换的重要激活剂。镱离子(Yb^{3+})能级与泵浦源波长的高匹配性及长激发态寿命等特点,可作为优良的敏化离子提高 Er^{3+} 的上转换发光效率。所以 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 共掺可获得上转换效率较高的材料。

稀土掺杂的上转换发光材料与有机染料和量子

点相比较,具有荧光寿命长、毒性低、荧光量子产率高和化学性质稳定等特点,在生物成像、太阳能电池、食品检测和夜光纺织品^[1-3]等领域具有潜在的应用前景,因此稀土上转换发光材料成为近年来国内外研究的热点。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化钬(Gd₂O₃)、氧化钇(Yb₂O₃)、氧化铒(Er₂O₃),纯度均为99.99%,北京高德威金属科技开发有限责任公司;钨酸铵{(NH₄)₅H₅-[H₂(WO₄)₆]·H₂O}、钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、硝酸银、硝酸、氨水,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓硝酸、去离子水,阿拉丁化学试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20型),德国IKA公司;聚四氟乙烯内衬的高压釜(KH-50型),上海凌科实业发展有限公司;数显电热恒温干燥箱(101-1S型),上海昕仪仪器仪表有限公司;X-射线粉末衍射仪(XRD,D/max-3C型),日本理学株式会社;扫描电子显微镜(SEM,Quanta 200型),FEI公司;荧光分光光度计(XRF,F-4500型),日本日立公司。

1.2 样品的制备

称取化学计量的Gd₂O₃、Yb₂O₃、Er₂O₃,用适量硝酸溶解,加热配成一定浓度的稀土硝酸盐溶液,准确称量试剂(NH₄)₅H₅-[H₂(WO₄)₆]·H₂O或(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O,并溶于去离子水,采用电动搅拌器(RW 20型,德国IKA公司)进行搅拌,在搅拌的同时往溶液中加入化学计量的硝酸银,并缓慢加入制得的稀土硝酸盐混合溶液,采用氨水或稀硝酸调节溶液的pH=9,搅拌30min后,将混合液采用聚四氟乙烯内衬的高压釜(KH-50型,上海凌科实业发展有限公司)进行密封,混合液占容器容积的80%左右,密封后采用数显电热恒温干燥箱(101-1S型,上海昕仪仪器仪表有限公司)220℃保温48h,反应结束后,自然冷却至室温。产物经离心、洗涤、干燥,即分别制得Yb³⁺/Er³⁺共掺杂钨酸钬银(AGWO)、钼酸钬银(AGMO)的钨酸钬银:铕/铒(AGWO:Yb³⁺/Er³⁺)上转换发光材料粉末、钼酸钬银:铕/铒(AGMO:Yb³⁺/Er³⁺)上转换发光材料粉末。根据Yb³⁺/Er³⁺掺杂量(浓度,下同)的不同分别制得各个样品。

1.3 样品的测试

采用X-射线粉末衍射仪(XRD,D/max-3C型,日本理学株式会社)对样品进行物相分析,CuKα辐射(λ=1.54056Å),电压为40kV,电流为30mA,扫描速度为8°/min,步长为0.02°。采用扫描电子显微镜(SEM,Quanta 200型,FEI公司)对样品进行形貌以及微观结构观察。采用荧光分光光度计(XRF,F-4500型,日本日立公司)测试样品的上转换发射光谱,激发光源为980nm激光器,波长范围为450~700nm,扫描速度为240nm/s。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

AGWO和AGMO同属于钨钼酸盐基质^[4],因此将这两种基质的上转换发光材料的数据进行了对比讨论。根据前期的研究结果,当Yb³⁺和Er³⁺的共掺杂量为分别为0.180Yb³⁺/0.020Er³⁺和0.200Yb³⁺/0.025Er³⁺条件下,样品具有较强的发光强度,故Yb³⁺和Er³⁺的共掺杂量采用上述结果。

AGWO:Yb³⁺/Er³⁺、AGMO:Yb³⁺/Er³⁺的XRD谱图见图1。从图可以看出,在Yb³⁺和Er³⁺的共掺杂量分别为0.180Yb³⁺/0.020Er³⁺和0.200Yb³⁺/0.025Er³⁺条件下,AGMO:0.180Yb³⁺/0.020Er³⁺和AGMO:0.200Yb³⁺/0.025Er³⁺的物相与AGMO(JCPDS 53-0042)基本一致,表明稀土离子进入晶格并没有引起基质结构的变化;AGWO:0.180Yb³⁺/0.020Er³⁺和AGWO:0.200Yb³⁺/0.025Er³⁺的物相与Shi等^[5]报道的研究成果一致,表明共掺杂对基质结构没有明显影响;AGMO具有白钨矿结构,空间群为I4_{1/a},体心四方体系,晶胞参数为a=b=0.52220nm、c=1.14758nm;AGWO结构是AGMO经过单斜扭曲,形成的空间群为

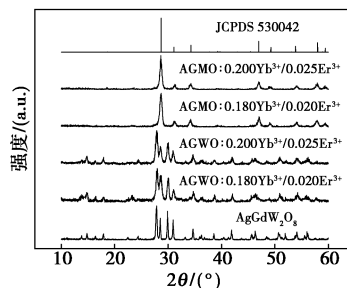


图1 AGWO:Yb³⁺/Er³⁺、AGMO:Yb³⁺/Er³⁺的XRD谱图

C_{2h}^4 , 单斜体系, 晶胞参数为 $a = 1.0775\text{nm}$, $b = 0.4987\text{nm}$, $c = 1.3005\text{nm}$, $\beta = 114.00^\circ$, 从晶胞参数的变化可以看出沿 a 轴方向, AGWO 单胞可近似为 AGMO 单胞的两倍, 在这两个结构中, Gd^{3+} 都处于八配位环境中, 而稀土离子半径相近, Yb^{3+} 、 Er^{3+} 倾向于占据基质结构中钆离子(Gd^{3+})的晶格位置, 有利于共掺杂的进行。

2.2 SEM 分析

AGWO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 、AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的 SEM 图见图 2。从图 2(a)、图 2(b) 可以看出, AGWO: $0.180\text{Yb}^{3+}/0.020\text{Er}^{3+}$ 和 AGWO: $0.200\text{Yb}^{3+}/0.025\text{Er}^{3+}$ 的形貌呈棒状, 其长度分布在 $200 \sim 500\text{nm}$ 之间。从图 2(c)、图 2(d) 可以看出, 水热法制得的 AGMO: $0.180\text{Yb}^{3+}/0.020\text{Er}^{3+}$ 和 AGMO: $0.200\text{Yb}^{3+}/0.025\text{Er}^{3+}$ 的形貌呈粒状, 颗粒分布均匀, 其粒径尺寸约 100nm 。

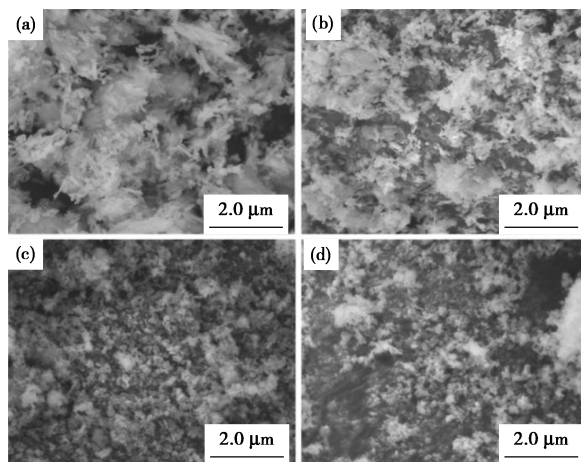


图 2 AGWO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 、AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的 SEM 图

- [(a) AGWO: $0.180\text{Yb}^{3+}/0.020\text{Er}^{3+}$;
(b) AGWO: $0.200\text{Yb}^{3+}/0.025\text{Er}^{3+}$;
(c) AGMO: $0.180\text{Yb}^{3+}/0.020\text{Er}^{3+}$;
(d) AGMO: $0.200\text{Yb}^{3+}/0.025\text{Er}^{3+}$]

2.3 上转换发光分析

AGWO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 、AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的上转换光谱图见图 3。从图可以看出, 在 980nm 激光器的激发下, AGWO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 、AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的上转换光谱由位于 525nm 和 550nm 处的绿色发射和位于 660nm 处的红色发射组成, 分别对应 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525nm)、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (550nm) 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (660nm) 跃迁; 由于绿色发射光谱的强度比红色发射光谱的强度高很多, 因此 AGWO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 、AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 在 980nm 波长的

激发下发射出肉眼可见的绿色光; 通过对比发现 AGMO: $0.200\text{Yb}^{3+}/0.025\text{Er}^{3+}$ 的发光强度为 79cd , 是 AGWO: $0.200\text{Yb}^{3+}/0.025\text{Er}^{3+}$ 发光强度的 1.7 倍。

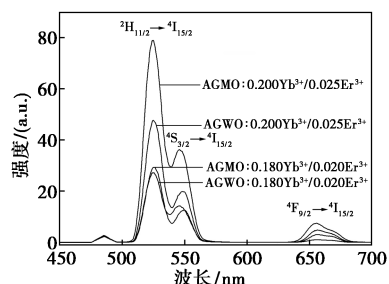


图 3 AGWO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 、AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的上转换光谱图

3 结论

通过水热法合成了 AGWO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 和 AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 上转换发光材料, 并对 AGWO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 和 AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 上转换发光材料的结构特征、形貌特点及发光性能和上转换发光过程进行了研究。研究表明: 合成的 AGWO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 和 AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 上转换发光材料均为纯相; AGWO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 呈棒状, AGMO: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 呈粒状; 制得的上转换发光材料在 980nm 激光激发条件下, 可以观测到波长位于 525nm 、 550nm 处的绿色发射光谱和波长位于 660nm 处的红色发射光谱, AGMO: $0.200\text{Yb}^{3+}/0.025\text{Er}^{3+}$ 发光性能较优异, 具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 韦先涛, 姜桂铖, 邓楷模, 等. 稀土掺杂的光谱转换材料及其应用[J]. 中国科学, 2012, 42(11): 1112-1123.
- [2] 刘锋, 赵晨晨, 杨伟超, 等. 钨酸盐体系发光材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(11): 14-16.
- [3] 潘玲. 稀土掺杂钨酸盐发光材料的制备方法与发光机理分析[J]. 化工新型材料, 2017, 45(2): 13-15.
- [4] 杜燕荣, 焦恒, 何地平. 水热法合成 $\text{AgGd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{WO}_4)_2$ 及其发光性能[J]. 化学学报, 2011, 69(21): 2550-2554.
- [5] Shi F N, Meng J, Ren Y F, et al. Structure and luminescence properties of some new AgLnW_2O_8 compounds[J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7(5): 773-776.

收稿日期: 2017-03-03

修稿日期: 2018-06-28