

Eu³⁺ 掺杂的钼酸盐微纳米材料制备和光致发光性能研究

张现峰 柴刘成 张明虎 许浩文

(蚌埠学院材料与化学工程学院, 蚌埠 233030)

摘 要 分别采用沉淀法和水热法成功制备了 Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺ 红色荧光粉, 使用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和荧光光谱对其物相结构、形貌和发光性能进行表征。结果表明:Eu³⁺ 含量低于 20% (摩尔分数, 下同) 不会改变 Y₂(MoO₄)₃ 的晶体结构; 沉淀法得到荧光粉呈花状, 而水热法主要得到层层堆积结构的荧光粉; 所制荧光粉的主激发峰和发射峰分别位于 394 和 614nm, 这是来自掺杂 Eu³⁺ 的 f-f 电子跃迁。Y₂(MoO₄)₃ 荧光粉中 Eu³⁺ 最佳摩尔分数为 20%, 当 Eu³⁺ 含量大于 20% 时, 出现浓度猝灭现象, 其 5D₀→7F₂ 发光浓度猝灭机理是电偶极-电偶极相互作用。

关键词 钼酸钇, 红色荧光粉, 浓度猝灭, 沉淀法和水热法

Preparation and photoluminescence of Eu³⁺ doped molybdate micro/nano material

Zhang Xianfeng Chai Liucheng Zhang Minghu Xu Haowen

(School of Material and Chemical Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030)

Abstract Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺ red phosphors were successfully prepared by hydrothermal method and coprecipitation method, and the phase structures, morphology and luminescence properties were characterized by using X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence spectrometry. The results of XRD and SEM showed that the crystal structure of Y₂(MoO₄)₃ did not change with the concentration of Eu³⁺ below 20mol%, and the phosphor powder with flower shape was mainly obtained by coprecipitation method, while phosphor powder with layer by layer structure was mainly obtained by hydrothermal method. Fluorescence spectra showed that the main excitation peaks and emission peaks of resultant phosphors were located at 394nm and 614nm, respectively, which was the f-f electron transition from doped Eu³⁺. The optimal doping concentration of Eu³⁺ was 20%. When the doping concentration was more than 20%, the concentration quenching effect occurred. The concentration quenching of 5D₀→7F₂ was caused by the interaction of electric dipole-electric dipole of Eu³⁺ according to Dexter theory.

Key words yttrium molybdate, red phosphor, concentration quenching, coprecipitation method and hydrothermal method

钼酸盐由于其优异的电化学性能、光学性能, 在荧光体、光催化、离子导体和负热膨胀等领域得到了人们广泛地关注^[1-4]。近年来, 对它的研究主要表现在荧光材料、光催化材料、防腐材料以及负热膨胀材料合成及性能研究^[4-6]。钼酸盐纳米材料具备很优越的发光性能, 属于一种自激活荧光体。同时实验证实, [MoO₄]²⁻ 结构为四方体, 其钼离子位于四面体的对称中心, 外面被 4 个 O²⁻ 包围着, 稳定性较

强, 可作为发光材料的一种基质, 吸收近紫外光的能量并传递给激活剂离子, 激活剂离子利用自身的 f-f 跃迁激发可以产生红色荧光^[7]。除此之外, 钼酸盐还具有无毒、色调纯正、色彩绚丽等优点, 这些优点使得钼酸盐材料将会取代污染环境, 对生态有害的无机染料, 在白色发光二极管照明器件方面有很好的应用前景^[8-9]。

钼酸盐的光学性质与其结构相关, 不同晶体结

基金项目: 国家自然科学基金(21503004); 安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2016357); 安徽省自然科学基金(1508085QB32); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201511305022)

作者简介: 张现峰(1982-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为新型材料制备与光电检测。

构的形成依赖于制备方法、反应物计量比等因素。目前,钼酸盐粉体材料的合成方法有高温固相法^[10]、溶胶-凝胶法^[11]、模板法^[12]、沉淀法^[13]和水热法^[14]等,其中,共沉淀法和水热法所需设备简单、省时、操作简单,并能对样品粒径和形貌实现较好的控制^[15-17]。本研究分别采用共沉淀法和水热法制备了Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺红色荧光粉,对其物相结构、形貌和发光性能进行了分析,并研究了Eu³⁺掺杂浓度对荧光粉发光性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钼酸钠(Na₂MoO₄·2H₂O,分析纯),上海凯尔生物科技有限公司;氧化铕(Eu₂O₃,分析纯),上海金星化学试剂有限公司;硝酸钇[Y(NO₃)₃·6H₂O,分析纯],上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硝酸(分析纯),江苏彤晟化学试剂;无水乙醇(分析纯),天津永大化学试剂有限公司。

X射线粉末衍射仪(XRD, TD-3500型),丹东通达仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, HitachiS-4800型),日本日立公司;荧光光谱仪(Cary Eclipse型),美国瓦里安公司;箱式电阻炉(SX₂-8-18型),沈阳市节能炉厂;高速离心机(TG16-WT型),湖南湘立科学仪器有限公司。

1.2 钼酸盐微纳米材料的制备

Eu(NO₃)₃·6H₂O的制备:取体积比为1:1的硝酸/水溶液20mL,称取0.3575g Eu₂O₃溶解在所得到的硝酸溶液中。重结晶3次,放入干燥箱中90℃干燥12h,得固体Eu(NO₃)₃·6H₂O。

沉淀法:取7份1×10⁻³mol(0.3863g)Y(NO₃)₃·6H₂O,分别加入0mol(0g)、5×10⁻⁵mol(0.0222g)、1.1×10⁻⁴mol(0.0489g)、1.75×10⁻⁴mol(0.0771g)、2.5×10⁻⁴mol(0.1108g)、3.3×10⁻⁴mol(0.1479g)和4.28×10⁻⁴mol(0.1911g)的Eu(NO₃)₃·6H₂O,各加入20mL去离子水,使固体全部溶解;另取6份1.5×10⁻³mol(0.3279g)的Na₂MoO₄·2H₂O,加入50mL去离子水,使其全部溶解,缓慢搅拌下,将含Eu(NO₃)₃的溶液分别缓慢滴入上述Na₂MoO₄溶液中,继续搅拌反应30min,然后1500r/min离心6min,反复离心3遍,将所得固体在80℃下干燥2h后,900℃下煅烧1h,得不同Eu³⁺含量的钼酸盐纳米材料Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺,分别记做沉淀法-1、沉淀法-2、沉淀法-3、沉淀法-4、沉淀法-5、沉淀法-6和沉淀法-7,这7份样品中Eu³⁺

含量分别为0%(摩尔分数,下同)、4.7%、10%、15%、20%、25%和30%。

水热法:取1.5×10⁻³mol(0.3279g)Na₂MoO₄·2H₂O,加50mL溶解水。另准确称取5.3×10⁻⁵mol(0.0236g)Eu(NO₃)₃·6H₂O和1×10⁻³mol(0.3863g)Y(NO₃)₃·6H₂O,加20mL水将其溶解。在不断缓慢搅拌下,将其缓缓滴入含Na₂MoO₄的水溶液中,继续搅拌30min,将混合溶液转移至反应釜中,150℃下反应24h,冷至室温,用无水乙醇、水分别洗涤3次。最后在900℃下煅烧1h,得到Eu³⁺掺杂的钼酸盐纳米材料Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺。用同样方法再分别称取0、1.11×10⁻⁴mol(0.0496g)、1.76×10⁻⁴mol(0.0787g)、2.50×10⁻⁴mol(0.1115g)、3.33×10⁻⁴mol(0.1487g)、3.90×10⁻⁴mol(0.1741g)和4.29×10⁻⁴mol(0.1911g)的Eu(NO₃)₃·6H₂O,其它制备条件不变,得到不同Eu³⁺含量的钼酸盐纳米材料Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺,以上8种样品分别记做水热法-1、水热法-2、水热法-3、水热法-4、水热法-5、水热法-6、水热法-7和水热法-8,这8份样品中Eu³⁺含量分别为0%、5%、10%、15%、20%、25%、28%和30%。

1.3 表征

采用XRD对Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺进行晶体测定,扫描角度2θ=10~70°;采用SEM对Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺形貌大小进行表征;采用荧光分光光度计对Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺的激发光谱(λ_{em}=614nm)和发射光谱(λ_{ex}=394nm)进行表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1为不同制备方法下Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺的XRD谱图。由图可知,不管采用沉淀法还是水热法,Eu³⁺含量低于20%(沉淀法-5和水热法-5)所得样品在2θ=18°、25°、28°、29°、41°以及48°处都有相同的衍射峰,与Y₂(MoO₄)₃(JCPDS:28-1451)符合的很好^[18],所得样品的谱图并没有明显的杂峰,这说明少量Eu³⁺的掺入没有改变晶格结构。然而,当Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺中Eu³⁺含量达到30%(沉淀法-7和水热法-8)时,检测到了一些杂相峰,特别是沉淀法-7检测到了Eu₂(MoO₄)₃的衍射峰,这是因为加入Eu³⁺浓度较高时,生成了一定量的Eu₂(MoO₄)₃晶体。

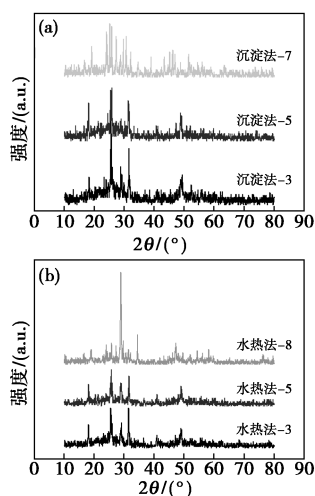


图 1 不同制备方法下 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图
[(a) 沉淀法; (b) 水热法]

2.2 SEM 分析

不同制备方法下 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 图见图 2。由图可知,两种方法得到的 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 主要都为片层结构,片层厚度约为 40nm,用沉淀法合成的颗粒由薄片相互交叉成花一样的形状,颗粒大小约 1 μm ,而水热法合成的产物主要是由薄片层层堆积而成。其中沉淀法的形貌均一性较好,所以选用沉淀法-5 进行荧光光谱的研究。

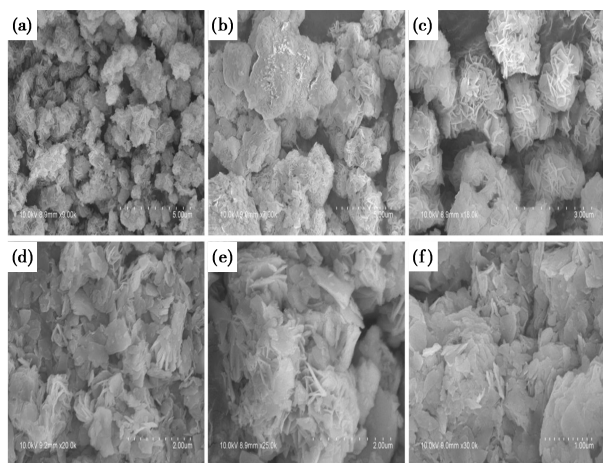


图 2 不同制备方法下 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 图
[(a) 沉淀法-3; (b) 沉淀法-5; (c) 沉淀法-7; (d) 水热法-3;
(e) 水热法-5; (f) 水热法-8]

2.3 Eu^{3+} 含量对 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光性能的影响

不同制备方法下 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光发射光谱图见图 3(a)–(b), Eu^{3+} 含量与 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光发射强度 ($\lambda_{\text{em}} = 614\text{nm}$) 的关系曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$) 见图 3(c)–(d)。由图可知,在 394nm 激发下,未掺入 Eu^{3+} 时, $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光强度很弱,特别是在 614nm 处荧光发射强度

几乎为 0,当 Eu^{3+} 含量 $< 20\%$ 时,随着 Eu^{3+} 含量增加, $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光强度逐渐增强,当 Eu^{3+} 含量 $> 20\%$ 时, $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光强度反而降低,出现了浓度猝灭现象。因此, $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 最佳含量为 20%。

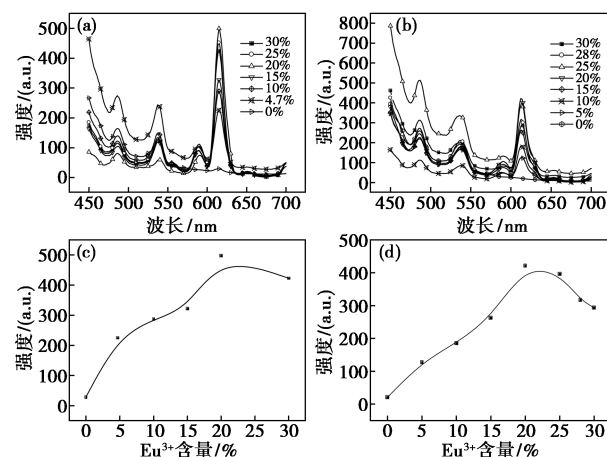


图 3 不同制备方法下 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光发射光谱图(a—b)和 Eu^{3+} 含量与 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光发射强度的关系曲线图(c—d)(发射波长 614nm,激发波长 394nm)
[(a) 沉淀法; (b) 水热法; (c) 沉淀法; (d) 水热法]

这是因为不掺入 Eu^{3+} 时,几乎没有发光中心,随着激活剂 Eu^{3+} 含量增加,发光中心数量随之增加,荧光发射强度增强;当激活剂浓度超过某一值时, Eu^{3+} 间的距离逐渐减小,相互作用增强,加快了 Eu^{3+} 间能量迁移速率,产生了较多的无辐射跃迁,能量流失,从而使发光强度下降,出现浓度猝灭现象^[19]。

因为具有较强的荧光强度和均匀的形貌,重点考察了沉淀法-5 的激发光谱和发射光谱,结果见图 4。由图 4(a)可知,激发光谱由宽的电荷迁移带(峰位在 275 和 310nm)和多个线状吸收峰(在 350~450nm 范围内)组成。其中,这些宽的电荷迁移带是 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移带(250~280nm)和 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移带(290~320nm)。而一系列的线状峰归属于 Eu^{3+} 的 f-f 能级跃迁,其主要激发峰分别对应于 Eu^{3+} 的 4f 轨道电子 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (363nm)、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ (382nm)、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394nm) 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (415nm) 跃迁,表明所制备的荧光粉在近紫外光下能有效激发,发出红光。由图 4(b)可知,487 和 540nm 处的光谱峰可能对应于钼酸盐晶格缺陷的发光^[20]。在 590nm、614nm 和 650nm 处出现的发射峰,分别对应于 Eu^{3+} 的 $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$ 、 $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ 和 $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_3$ 跃迁。根据电子跃迁选择规则,当 Eu^{3+} 处于反演对称中心晶格格位时,只有磁偶极跃迁

($5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$) 是允许的; 当处于无反演对称中心晶格位时, 电偶极跃迁 ($5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$) 允许^[21]。另外, 来自 $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁发射峰 (614 nm) 最强, 其峰强度是磁偶极跃迁 ($5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$) 发射峰的 6.7 倍, 显现出很强的红色荧光。因此, 可以推断出 Eu^{3+} 在 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 基质晶格中主要占据对称性较低的非反演对称中心格位。

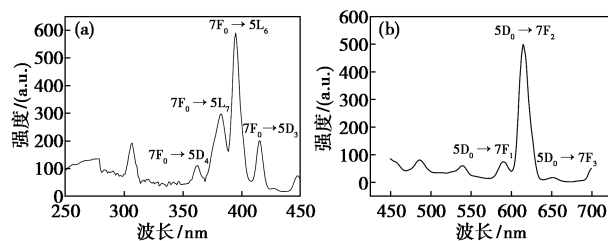


图 4 沉淀法-5 的激发光谱图(a)和发射光谱图(b)

根据 Dexter 猝灭理论^[22], 荧光强度与激活剂浓度满足式(1)关系:

$$\lg(I/C) = -\frac{s}{d} \lg C + \lg f \quad (1)$$

式中, I 为荧光强度, a. u.; C 为 Eu^{3+} 浓度, l ; s 为电多偶极指数; d 为荧光粉维度, l ; f 为与掺杂浓度无关的量。

电多偶极指数 s 等于 3、6、8 和 10 时, 分别对应的是交换相互作用、电偶极-电偶极相互作用、电偶极-电四极相互作用和电四极-电四极相互作用^[23]。 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 614 nm 处荧光发射强度 $\lg I/C$ 与 $\lg C$ 之间的关系见图 5。由图可知, 线性拟合直线斜率为 -1.90, 因此, $s/3 = 1.90$, $s \approx 6$ 。这说明 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 浓度猝灭荧光是电偶极-电偶极相互作用导致了较多的无辐射跃迁, 能量流失, 使荧光强度下降。

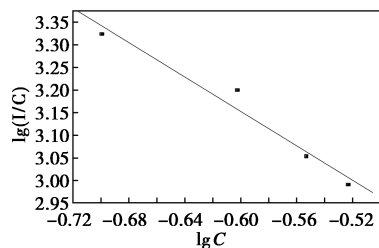


图 5 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 $\lg I/C$ 与 $\lg C$ 的关系曲线图

3 结论

分别采用沉淀法和水热法成功制备了 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉, 沉淀法得到的荧光粉呈花状, 而水热法得到了层层堆积结构的荧光粉。所制备的荧光粉在近紫外光 394 nm 激发下能够发

出红色荧光, 这是来自掺杂 Eu^{3+} 的 $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ 电偶极跃迁。 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 最佳含量为 20%, 当 Eu^{3+} 含量大于 20% 时, 出现浓度猝灭现象, 该浓度猝灭机理是电偶极-电偶极相互作用。

参考文献

- [1] Xu Chao, Zou Dingbing, Guo Hai, et al. Luminescence properties of hierarchical CaMoO_4 microspheres derived by ionic liquid-assisted process[J]. Journal of Luminescence, 2009, 129(5): 474-477.
- [2] Martínez-de la Cruz A, Obregón Alfaro S. Synthesis and characterization of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ prepared by co-precipitation: photoassisted degradation of organic dyes under vis-irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 320(1): 85-91.
- [3] Marrero-López D, Núñez P, Abril M, et al. Synthesis, electrical properties, and optical characterization of Eu^{3+} -doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanocrystalline phosphors[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 345&346(20): 377-381.
- [4] White G K. Solids; thermal expansion and contraction[J]. Contemporary Physics, 1993, 34(4): 1386-1391.
- [5] 李勇军, 刘胜利, 刘阿情, 等. $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的合成和发光性能[J]. 化学研究, 2015, 26(5): 491-495.
- [6] 丁益, 方辉. 钼酸盐的制备及在催化中的应用[J]. 化学通报, 2014, 77(4): 302-305.
- [7] He Xianghong, Zhou Jian, Lian Ning, et al. Sm^{3+} -activated gadolinium molybdate: an intense red-emitting phosphor for solid-state lighting based on InGaN LEDs[J]. Journal of Luminescence, 2010, 130(5): 743-747.
- [8] He X H, Bian D P, Wang H, et al. Eu^{3+} activated Y_2MoO_4 : a narrow band red emitting phosphor with strong near-UV absorption[J]. Luminescence, 2013, 28(6): 973-976.
- [9] Park S W, Moon B K, Chio B C, et al. Red photoluminescence of pulsed laser deposited $\text{Eu}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ thin film phosphors on sapphire substrates[J]. Current Applied Physics, 2012, 12(9): S150-S155.
- [10] Shi Shikao, Gao Jing, Zhou Ji. Effects of charge compensation on the luminescence behavior of Eu^{3+} activated CaWO_4 phosphor[J]. Optical Materials, 2008, 30(10): 1616-1620.
- [11] Hwang K S, Kang B A, Hwangbo S. Low-temperature synthesis of $\text{LiEuMo}_2\text{O}_8$ red phosphor for a white-light-emitting diode[J]. Electronic Materials Letters, 2010, 6(1): 27-30.
- [12] Yin Wenzong, Wang Wenzhong, Sun Songmei. Photocatalytic degradation of phenol over cage-like Bi_2MoO_6 hollow spheres under visible-light irradiation[J]. Catalysis Communications, 2010, 11(7): 647-650.
- [13] Tian Yue, Chen Baojiu, Hua Ruinian, et al. Optical transition, electron-phonon coupling and fluorescent quenching of $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(5): 053511-053511-6.

(下转第 135 页)