

层层浸渍法制备 $\text{Eu}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 薄膜 及其发光性能研究

吴炎森 许佳佳 李旭娇 唐丽永*

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘 要 采用层层浸渍法制备石英玻璃基铕离子(Eu^{3+}):钨酸铀钾 $[\text{KY}(\text{WO}_4)_2][(\text{Eu}^{3+}):\text{KY}(\text{WO}_4)_2]$ 薄膜。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、荧光光谱仪和原子力显微镜进行表征。结果表明:薄膜由 $\text{Eu}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 单斜晶体组成,薄膜表面粗糙度 $R_a=22.343\text{nm}$,在 262nm 激发光下可发射 614nm(Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁)的红光,其中 262nm 处为钨酸根离子中的 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的电荷转移而产生的光波段,说明 WO_4^{2-} 子与 Eu^{3+} 之间存在能量传递,614nm 处的荧光寿命是 0.98ms。

关键词 薄膜, $\text{Eu}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, 荧光性能, 层层浸渍法

Synthesis and luminescence property of Eu^{3+} ion doped $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ film by layer-by-layer dipping

Wu Yansen Xu Jiajia Li Xujiao Tang Liyong

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

Abstract $\text{Eu}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ films on silica glass substrate were prepared through the pechini sol-gel system with the layer-by-layer dipping technology. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), microscopic probe microscope, photoluminescence excitation and emission spectra as well as decay curve were used to characterize the films. The results indicated that the films consist of $\text{Eu}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ monoclinic structure, the surface roughness of film was 22.343nm. The broad excitation band with maximum at 262nm was ascribed to absorption of WO_4^{2-} for the charge-transfer from WO_4^{2-} group of the host material to Eu^{3+} ions. The films emitted red light centered at 614nm under the excitation of 262nm, and the photoluminescence lifetime was 0.98ms.

Key words thin film, $\text{Eu}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, photoluminescence, layer-by-layer dipping

稀土掺杂的碱土复式钨酸盐 $[\text{MRe}(\text{WO}_4)_2]$ (M 为碱土金属离子, $\text{Re}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 等 3 价阳离子)通常具有单斜、四方等多种晶体构型,与其他基质材料相比,具有低量子缺陷、大吸收和发射截面积、低泵浦阈值和强泵浦光吸收能力等优点,是光电子技术领域中重要的基础材料,被广泛应用于光纤通信、照明、激光、显示以及光电器件等领域^[1-6]。

钨酸铀钾 $[\text{KY}(\text{WO}_4)_2]$ (以下简称 KYW)作为稀土掺杂的碱土复式钨酸盐 $[\text{MRe}(\text{WO}_4)_2]$ 基质材料中的一种,具有良好的导热性能、机械性能和光电性能以及具有各向异性^[7],高浓度掺杂稀土离子不

发生浓度猝灭。一直以来是激光晶体的研究热点。与块状晶体相比,薄膜材料不仅更加容易形成细晶、非晶状态,而且薄膜材料也非常容易处于亚稳态。另一方面,薄膜材料还可对基底材料改性,如耐高温氧化性、耐腐蚀型和耐摩擦等特性,这也使得薄膜材料具有更广阔的应用前景^[8],与 KYW 具有相似性质的掺杂镧系元素的钨酸铀钾 $[\text{Ln}^{3+}:\text{KLu}(\text{WO}_4)_2]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$)薄膜和掺杂铈元素的钨酸铀钾 $[\text{Nd}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2]$ 薄膜材料已见报道^[9-10]。但是稀土掺杂 KYW 薄膜在光电领域的研究和应用相关的报道则很少。

层层浸渍法是一种优化的提拉法制备薄膜材料

基金项目:青年科学基金项目(51002066);江苏大学启动基金(07JDG042)

作者简介:吴炎森(1993-),男,硕士,主要研究方向为无机非金属材料。

联系人:唐丽永(1970-),女,博士,主演研究方向为无机光电功能材料、非金属矿物材料、珠宝玉石材料。

的工艺,利用分子间存在的氢键、配位键和静电力等^[11]相互作用来逐层沉积物质,使镀膜物质在基底上紧密的结合在一起。层层浸渍法进行镀膜的基片范围广,如玻璃片、硅片和陶瓷,镀膜物质范围也广泛,如蛋白质^[12]、胶体颗粒^[13]以及聚合物电解质^[14]等。

本研究通过层层浸渍法制备石英玻璃基掺杂铈离子(Eu^{3+}):钨酸铀钾 $[\text{KY}(\text{WO}_4)_2][(\text{Eu}^{3+})\text{:KY}(\text{WO}_4)_2]$ 薄膜(以下简称 $\text{Eu}^{3+}\text{:KYW}$ 薄膜),采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)及荧光光谱仪等对样品的物相、形貌、粗糙度以及荧光性能进行表征,研究 $\text{Eu}^{3+}\text{:KYW}$ 薄膜的发光特性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铈 $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3]$ 、硝酸铈 $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ 、仲钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot x\text{H}_2\text{O}]$,均为分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;硝酸钾(KNO_3)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\geq 99.7\%$)、十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)、氢氧化钾(KOH, $\geq 85.0\%$)、氨水(NH_3),均为分析纯,成都市科龙化学药品有限公司;盐酸(HCl)、丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$),均为分析纯,太仓沪试试剂有限公司;石英玻璃基片($2\text{cm}\times 1\text{cm}\times 3\text{mm}$),国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(JA1203A 型),上海精天电子仪器有限公司;超声波清洗器(KH-400KDE 型),昆山禾创超声仪器有限公司;恒温油水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),邦西仪器科技(上海)有限公司;镀膜提拉机(ZR-4200 型),青岛众瑞智能仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A 型),上海精宏实验设备有限公司;箱式电阻炉(SX-7.7-17 型),上海才兴高温元件电炉厂;场发射扫描电子显微镜(FESEM,FEI NovaNano450 型),美国 FEI 公司;X 射线衍射仪(XRD,D/MAX2500PC 型),日本理学株式会社;扫描探针显微镜(MFP-3D 型),牛津仪器 Asylum Research 公司;荧光光谱分析仪(XRF,FLS920 型),Edinburgh Instruments 公司。

1.2 $\text{Eu}^{3+}\text{:KYW}$ 薄膜的制备

前驱体溶液制备。先称取定量的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 KNO_3 (纯度均为 99.9%)加入已有适

量去离子水的烧杯中,使其完全溶解。然后,称取定量 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (纯度 98%)加入已有适量去离子水的烧杯中,采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)70℃水浴加热 5min 并搅拌使其完全溶解。在上述 2 份溶液中加入适量柠檬酸溶液,用作金属离子螯合剂。然后将上述 2 份溶液采用[恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,邦西仪器科技(上海)有限公司)]混合并搅拌均匀。最后加入适量的乙二醇来聚合溶液中少量的柠檬酸络合物,并用氨水调节溶液 pH 至 2 左右得到前驱体溶液。实验过程中金属离子,柠檬酸以及乙二醇的摩尔配合比为 1:1.2:1.2。

石英玻璃基片处理。先采用 KOH 溶液,HCl 溶液分别将石英玻璃基片($2\text{cm}\times 1\text{cm}\times 3\text{mm}$)浸泡 20min、10min;分别用去离子水、酒精、去离子水依次超声清洗 10min,采用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A 型,上海精宏实验设备有限公司)干燥备用。

镀膜。将干燥好的石英玻璃基片分别放置在前驱体溶液与阴离子表面活性剂溶液十二烷基苯磺酸钠(十二烷基苯磺酸钠的用量分别为 5%、10%、15%、20%、25%,wt,质量分数,下同)中,采用镀膜提拉机(ZR-4200 型,青岛众瑞智能仪器有限公司)交替镀膜,采用浸渍提拉法,提拉速度 0.3~0.7cm/s,镀膜后采用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A 型,上海精宏实验设备有限公司)160℃干燥 10min,得中间产物。将上述中间产物采用箱式电阻炉(SX-7.7-17 型,上海才兴高温元件电炉厂)进行热处理,热处理过程为:50~550℃加热 600min,550℃保温 60min,550~900℃加热 200min,900℃保温 180min,最后自然冷却至室温,即制得 $\text{Eu}^{3+}\text{:KYW}$ 薄膜。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D/MAX2500PC 型,日本理学株式会社)对样品的物相进行测试,Cu 靶的 $\text{K}\alpha$ 线($\lambda = 0.15406\text{nm}$),电压 40kV,电流 200mA,扫描速度 $7^\circ(2\theta)/\text{min}$,扫描步长 0.02° ,扫描范围 $20\sim 80^\circ$ 。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,FEI NovaNano450 型,美国 FEI 公司)观察样品的形貌。采用扫描探针显微镜(MFP-3D 型,牛津仪器 Asylum Research 公司)对样品的粗糙度进行测试。采用荧光光谱分析仪(XRF,FLS920 型,英国 Edinburgh Instruments 公司)对样品的荧光性能进行测试,在室温条件下进行。

样品的长荧光寿命成分和短荧光寿命成分计算见式(1)。

$$y = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + y_0 \quad (1)$$

式中, A_1 和 A_2 为拟合常数; τ_1 和 τ_2 分别为长荧光寿命成分和短荧光寿命成分, ms。

样品的平均荧光寿命计算见式(2)。

$$\tau = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (2)$$

式中, τ 为样品的平均荧光寿命, ms。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

在十二烷基苯磺酸钠用量为 15% 条件下, $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, 十二烷基苯磺酸钠用量为 15% 制得的 $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜的 XRD 主峰的 $2\theta \approx 29.344^\circ$ 、 34.638° 、 47.284° 和 53.044° , 分别对应于单斜结构 KYW 晶体 (222)、(040)、(042) 和 (331) 晶面, 与 KYW 晶体 PDF # 73-0557 主强峰相符, 且峰强而尖, 说明制得的 $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜为单斜 KYW 结构 KYW 薄膜, 而且晶体结晶性良好, 有择优生长现象。

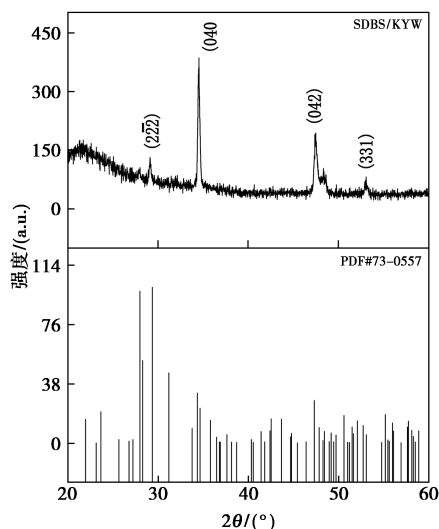


图 1 $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜的 XRD 谱图

2.2 FESEM 分析

在十二烷基苯磺酸钠用量为 15% 条件下, $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜的 FESEM 图见图 2。从图可以看出, 十二烷基苯磺酸钠用量为 15% 制得的 $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜, 在石英玻璃基片表面分布较为密集的 KYW 晶体颗粒, KYW 晶粒生长比较完全, 颗粒轮廓非常明显, 晶粒尺寸范围分布在 500~800nm 之间, KYW 颗粒的大小不同主要是由于不同镀膜层形成的, 而且颗粒间不断生长融合成岛状结构, 进一步向致密

度高的薄膜生长。

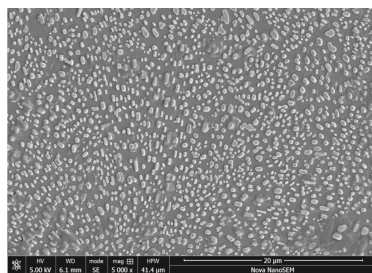


图 2 $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜的 FESEM 图

2.3 表面粗糙度分析

在十二烷基苯磺酸钠用量为 15% 条件下, 样品取样范围为 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 条件下, $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜的粗糙度三维视图见图 3。从图可以看出, $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜表面粗糙度 (R_a) 为 22.343nm, 薄膜表面均方根粗糙度 (R_{MS}) 为 28.872nm, Z 轴方向最高突起 $R_z = 171.750\text{nm}$, 从 Z 轴观察 $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜发现颗粒大小比较均匀, 在石英玻璃基片表面的均匀性也良好。

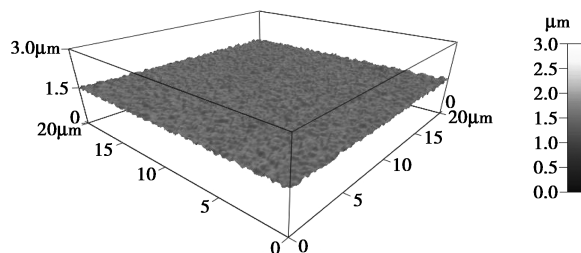


图 3 $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜的粗糙度三维视图

2.4 $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜的荧光性能分析

在十二烷基苯磺酸钠用量为 15% 条件下, $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜的激发光谱图见图 4。从图可以看出, $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜的最佳激发峰为 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁而产生的 262nm 处的吸收峰, $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜中的 Eu^{3+} 离子的最佳激发波长并不是常见的 $^5\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_0$ 跃迁而产生的 395nm 处的吸收峰, 而是 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁而产生的 262nm 处的吸收峰^[15-17], 说明 KYW 晶体与 Eu^{3+} 离子间存在能量传递, 即

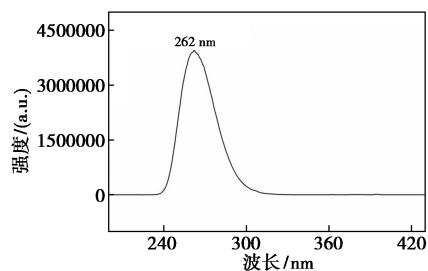


图 4 $\text{Eu}^{3+}:\text{KYW}$ 薄膜的激发光谱图

KYW 基质中激子吸收的能量传递给 Eu^{3+} 离子,主要是钨酸根离子的伸缩振动产生的能量非辐射弛豫到能量更低的 $^5\text{D}_0$ 能级,从而导致了 Eu^{3+} 离子最佳激发波蓝移到 262nm 处。

在最佳激发波长 262nm 来激发,在十二烷基苯磺酸钠用量为 15%,900℃ 焙烧 3h 条件下, Eu^{3+} :KYW 薄膜的发射光谱图见图 5。从图可以看出, Eu^{3+} :KYW 薄膜的发射光谱包含了 2 个部分:一部分在 350~450nm 范围内的 WO_4^{2-} 离子内部 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的 LMCT 跃迁(即配体到金属的电荷跃迁),另一部分就是在 550~650nm 范围内的 Eu^{3+} 离子特征跃迁,分别是 Eu^{3+} 离子 590nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)、614nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)、660nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) 处的特征发射光谱峰,其中最强峰为 614nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 处的电偶极跃迁产生的红色发射光谱峰,形成这种跃迁的原因是由于 Eu^{3+} 离子取代的格位缺乏反演对称性;位于 590nm 附近的橙红光发射对应于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁,产生磁偶极跃迁的原因是由于对称中心格位被 Eu^{3+} 离子取代,一般而言,电偶极跃迁和磁偶极跃迁的发光强度的比被视为一个检测在基质中 Eu^{3+} 周围的反演对称性的探针^[18-19],由于位于 614nm 处的发光强度远远大于 590nm 处的发光强度,由此可知电偶极跃迁的强度大于磁偶极跃迁的强度,进而表明 Eu^{3+} 处于非反演对称中心,产生以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (614nm) 电偶极跃迁为主的红光发射;在图中还可以看出,在 350nm~450nm 之间有 1 个强度很弱的峰,这是 KYW 晶体中钨酸根离子伸缩振动所引起的,对应的是 WO_4^{2-} 离子的发射峰。

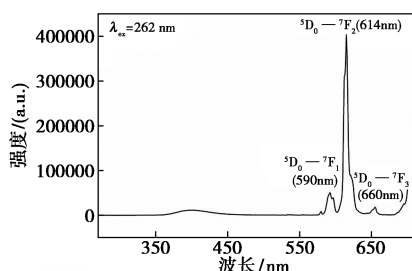


图 5 Eu^{3+} :KYW 薄膜的发射光谱图

在室温, $^5\text{D}_0$ 激发态,最佳激发波长 262nm,在十二烷基苯磺酸钠用量为 15% 条件下, Eu^{3+} :KYW 薄膜 $^5\text{D}_0$ 组态的荧光寿命拟合曲线见图 6。从图可以看出,在室温, $^5\text{D}_0$ 激发态,最佳激发波长 262nm,在十二烷基苯磺酸钠用量为 15% 条件下, Eu^{3+} :KYW 薄膜 $^5\text{D}_0$ 能级的平均荧光寿命(τ)为 0.98ms。

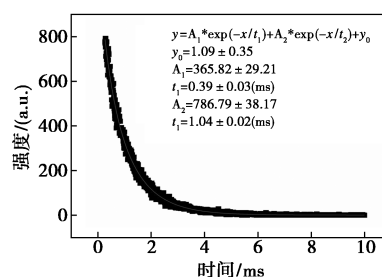


图 6 Eu^{3+} :KYW 薄膜 $^5\text{D}_0$ 组态的荧光寿命拟合曲线图

3 结论

采用层层浸渍法成功制得 Eu^{3+} :KYW 薄膜。 Eu^{3+} :KYW 薄膜由单斜晶体组成,晶粒大小 500~800nm 之间,薄膜表面粗糙度(R_a)为 22.343nm,薄膜表面均方根粗糙度(R_{MS})为 28.872nm。 Eu^{3+} :KYW 薄膜在 262nm 激发光下可发射 614nm (Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁)的红光,其中 262nm 处为钨酸根离子中的 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的电荷转移而产生的光波段, WO_4^{2-} 离子与 Eu^{3+} 离子之间存在能量传递,614nm 处的荧光寿命为 0.98ms。

参考文献

- [1] Liao J, Qiu B, Lai H. Synthesis and luminescence properties of Tb^{3+} : $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, novel green phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2009, 129(7): 668-671.
- [2] Galceran M, Pujol M C, Aguiló M, et al. Sol-gel modified pechini method for obtaining nanocrystalline $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$, ($\text{RE} = \text{Gd}$ and Yb)[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 42(1): 79-88.
- [3] Suyver J F, Aebischer A, Biner D, et al. Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion[J]. Optical Materials, 2005, 27(6): 1111-1130.
- [4] Borca C N, Apostolopoulos V, Gardillou F, et al. Buried channel waveguides in Yb-doped $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystals fabricated by femtosecond laser irradiation[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(19): 8300-8303.
- [5] Ronda C R. Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays[J]. Journal of Luminescence, 1997, s72/74(6): 49-54.
- [6] Bolaños W, Carvajal J J, Pujol M C, et al. Monoclinic double tungstate lattice matched epitaxial layers for integrated optics applications[J]. Physics Procedia, 2010, 8(1): 151-156.
- [7] 林剑峰, 冯卓宏, 林林, 等. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 晶体光谱的各向异性分析[J]. 人工晶体学报, 2010(1): 149-153.
- [8] Wang F, Fan X, Pi D, et al. Hydrothermal synthesis and luminescence behavior of rare-earth-doped $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ powders[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(3): 825-830.

(下转第 57 页)