

文章编号 2095-1531(2014)06-0931-05

$\text{La}_{1.6}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}_{0.4}^{3+}$ 纳米晶合成及发光特性

刘春旭

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要:采用燃烧法合成了 $\text{La}_{1.6}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}_{0.4}^{3+}$ 纳米晶末,研究了其声子-掺杂-晶格相互作用和发光性质。X射线粉末衍射(XRD)分析表明,在 500 ~ 900 °C 退火后, $\text{La}_{1.6}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}_{0.4}^{3+}$ 样品为单一晶相。对样品进行了光致发光(PL)测量,激发 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移带,观察到 Eu^{3+} 的系列发光,表明 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 带和 Eu^{3+} 间存在能量传递,中心波长分别在 $\lambda_1 = 469$ nm 和 $\lambda_2 = 426$ nm 处的两个 one-phonon 边带,相应的声子能量分别为 767 和 1202 cm^{-1} ,分别对应于 $\text{Mo}=\text{O}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 伸缩振动。同时,计算了两个局域模电子-声子耦合强度的黄昆因子分别为 $S_1 = 0.055$ 和 $S_2 = 0.037$,为揭示其三价离子高传导特性及其负热膨胀物理特性提供了实验基础。

关键词:发光特性;燃烧法; $\text{La}_{1.6}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}_{0.4}^{3+}$ 纳米晶;局域模;one-phonon 边带

中图分类号: 文献标识码:A doi:10.3788/CO.20140706.0931

Synthesis and luminescence properties of $\text{La}_{1.6}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}_{0.4}^{3+}$ nanocrystal

LIU Chun-xu

(State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics,
Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding author, E-mail: cxliu@ciomp.ac.cn

Abstract: $\text{La}_{1.6}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}_{0.4}^{3+}$ nanocrystal is synthesized by combustion method and the interaction between the phonon-dopant-lattice and luminescence properties of this nanocrystal are investigated. It is shown by X-ray diffraction that the powders are crystallized in a single phase annealed at 500 ~ 900 °C. It is found that the excitation of the $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ charge transfer band (CTB) can result in the emissions of Eu^{3+} ion, which indicates that energy transfer takes place from CTB to Eu^{3+} ions. Two one-phonon sidebands locate at $\lambda_1 = 469$ nm and $\lambda_2 = 426$ nm in the excitation spectra which are due to $\text{Mo}=\text{O}$ and $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ expand and contract vibration modes, respectively, with phonon energies of 1202 cm^{-1} and 767 cm^{-1} . The Huang-Kun factors $S_1 = 0.055$ and $S_2 = 0.037$ describing the interaction intensity between phonon and lattice are determined. The optical properties of $\text{La}_{1.6}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}_{0.4}^{3+}$ would be able to provide the experimental foundation to reveal the properties of high conductivity and negative thermal expansion (NTE) with the trivalent ions.

Key words: luminescence property; combustion method; $\text{La}_{1.6}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}_{0.4}^{3+}$ nanocrystal; local mode; one-phonon sideband

收稿日期:2014-09-11;修订日期:2014-11-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 61077025)

1 引言

钼酸镧 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 是适宜稀土和过渡金属离子掺杂的稳定基质材料之一,已经在一些发光器件和白光 LED 中得到了广泛应用^[1-5]。目前,人们发现该类材料具有较高的三价离子传导特性^[6-8],使其在燃料电池电解质、气体传感^[9]等领域具有潜在的应用。特别是近年来, $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 材料的负热膨胀特性吸引了人们的注意^[10-12]。

光谱性质研究是揭示材料能级结构、能量传递以及多声子弛豫等重要物理过程的有效方法。本文采用燃烧法合成了 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 纳米晶,研究了材料的光致发光性能,并从实验上确定了其黄昆因子;同时研究了 $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 和 Eu^{3+} 之间的能量传递过程。

2 实验

2.1 样品合成

采用燃烧法^[13]制备 $\text{La}_{1.6}(\text{MoO}_4)_3:40\% \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶,方法如下:将 1.6×10^{-2} mol 的 La_2O_3 和 0.4×10^{-2} mol Eu_2O_3 溶于稀 HNO_3 , 然后进行充分搅拌;用稀氨水把其 pH 值调到 2~3,再将 $2 \times 1.6 \times 10^{-2}$ mol $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR) 以及柠檬酸 (AR) 的水-乙醇溶液 30 mL (约为 1:8) 加入上述溶液中;溶液由清晰透明到混浊,最后变成粘稠液体;金属离子和柠檬酸的比是 1:2;将粘稠液体放在电炉上加热到沸腾以蒸发除去水分;蒸干后继续加热致其燃烧,生成白色蓬松粉末。然后,在 500~900 °C 马弗炉中退火,得到结晶度较好的 $\text{La}_{1.6}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}_{0.4}^{3+}$ 纳米晶样品。

2.2 表征

采用 Bruker D8X 射线粉末衍射仪 (以 CuK_α 辐射 ($\lambda = 0.15418$ nm) 作为入射束,在 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 范围扫描) 研究样品的 XRD 图谱;采用 Hitachi F-7000 荧光分光光度计 (激发源为 150 W 氙灯,扫描速度为 240 nm/min) 研究样品的光致发光性质。

3 结果与讨论

由图 1 样品 XRD 图谱可以看出,从 500~900 °C, $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米晶退火样品的主要衍射峰比较尖锐,表明采用燃烧法合成的样品结晶性较好。但与 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ 不同, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 用这种方法很难获得纳米晶^[9]。与 JCPDS 24-550 标准卡片比对发现, $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ 属于立方相,在元胞中 Mo 的坐标对应于 4 个 O 原子,形成 MoO_4 四面体,而 La (Eu) 取 16d (具有 C2 点格位) 与 8 个 O 原子成键。在 500~900 °C 退火温度范围未发现相变过程,随着退火温度的升高,衍射峰变窄,强度增大,粒径变大^[11]。

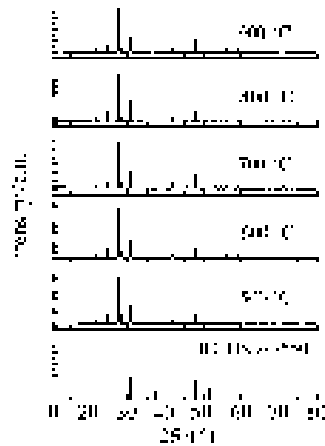


图 1 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米晶样品 X 射线衍射图
Fig. 1 X-Ray diffraction pattern of $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ nanocrystal

图 2 为 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ 的电偶极跃迁 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 613 nm 激发光谱。测量结果表明,在 250~350 nm 激发带归因于 Mo-O 群激发^[12-14], 360~550 nm 是 Eu^{3+} 的 f-f 跃迁的激发峰。

图 3 为图 2 中 400~470 nm 范围 900 °C 退火样品的激发光谱,可以看到在没有声子参与的零声子线 (ZPL) 464 nm (21552 cm^{-1}) 的高能边,有两个一声子边带 (one-phonon sideband, PSB) 中心波长分别在 $\lambda_1 = 449$ nm 和 $\lambda_2 = 426$ nm 处,对应的声子能量分别为 720 和 1922 cm^{-1} , 这分别是 $\text{Mo}=\text{O}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 两个不同的伸缩振动模式

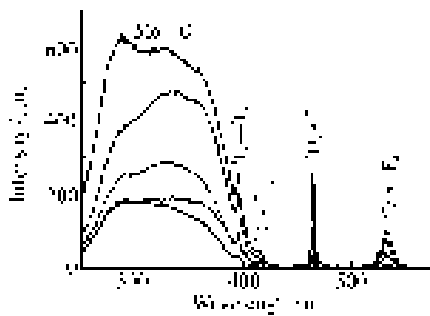


图2 监测 613 nm, 在 290 nm 激发下 500 ~ 900 °C (曲线由下而上分别为 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C) 退火样品的激发光谱

Fig. 2 Excitation spectra of the sample annealed at 500 ~ 900 °C (down→up: 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C), monitoring 613 nm and upon excitation at 290 nm

产生的^[8]。样品中描述总的振动模(局域振动模和晶格振动模)强度的电子-声子耦合强度(即黄昆因子)*S*可以通过下式给出:

$$S = \frac{\int I_{\text{PSB}}(\omega) d\omega}{\int I_{\text{ZPL}}(\omega) d\omega}, \quad (1)$$

式中, *I*_{PSB} 是 PSB 的谱线强度, *I*_{ZPL} 是纯电子谱线强度。

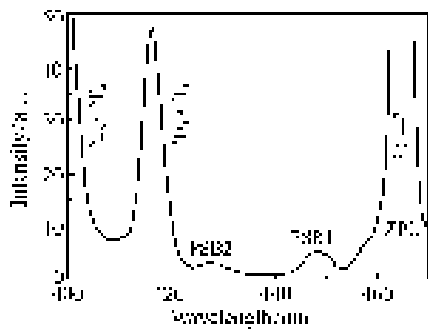


图3 900 °C 退火样品在 400 ~ 470 nm 部分的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum at the range of 400 ~ 470 nm for the sample annealed at 900 °C

根据 *I*_{PSB} 和 *I*_{ZPL} 两个积分强度的比值, 得到两个局域模所对应的黄昆因子分别是 *S*₁ = 0.055 和 *S*₂ = 0.037, 可见第一个局域模即 Mo=O 伸缩振动模与晶格相互作用较强。One-phonon 边带的

线形函数及吸收 One-phonon 边带的线型函数与吸收一个声子的几率 [*n*(ω) + 1] 和声子态密度 $\rho(\omega)$ 有关, 即:

$$I(\omega) = \rho(\omega) [n(\omega) + 1], \quad (2)$$

式中, $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$ 为平均声子占据数, $\hbar\omega$ 为声子能量。

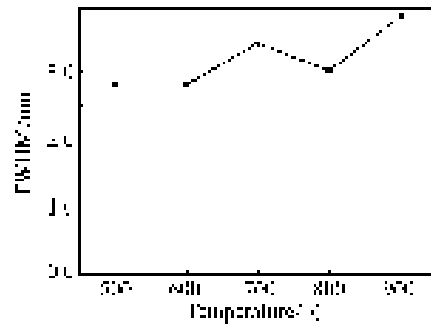


图4 样品零声子线(ZPL)的半高全宽(FWHM)与退火温度的关系曲线

Fig. 4 Relation curve between FWHM and annealing temperatures

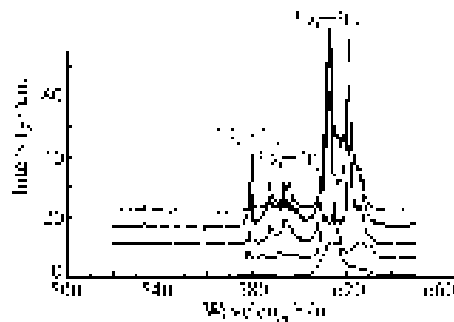


图5 在 290 nm 激发下, 500 ~ 900 °C (由下而上分别为 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C) 退火样品的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra excited by 290 nm of the samples annealed at 500 ~ 900 °C (down → up: 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C)

图4 为样品零声子线(ZPL)的半高全宽(FWHM)与退火温度的关系, 可以看出经过不同温度退火后 ZPL 谱线加宽不明显。Eu³⁺ 替代掺杂引入的局域模会直接调制基质格位的有效力常数进而影响晶格负热膨胀效应。在了解杂质-声子-晶格相互作用的基础上, 通过进一步的实验和计算可确定这种影响的程度。

$\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ 的成键和反键轨道主要通过稀土的 5d 轨道和 Mo 的 4d 轨道相互作用而形成。稀土离子 4f 轨道几乎不成键,并处在能隙内。此外,稀土 4f 轨道间的能差等于 Eu^{3+} 离子电荷迁移带能量,则被外层 $5s^2$ 和 $5p^6$ 轨道所屏蔽,几乎不受配位晶场的影响。Mo—O 的成键和反键轨道能量可以从 Mo—O 离子团无辐射地传递到 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能级,然后辐射地衰减到 $^7\text{F}_1$ 能级。所以,用 Mo—O 离子团电荷迁移带带内 290 nm 激发是有效的。

在图 5 发射谱中, Eu^{3+} 离子的 f-f 跃迁 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j (j=0,1,2,3,4)$ 的峰值分别在 577 nm, 590 ~ 597 nm, 609 ~ 613 nm, 624 ~ 629 nm 和 647 ~ 656 nm。而 530 ~ 550 和 583 nm 处的发光分别归因于 $^5\text{D}_1-^7\text{F}_j (j=1,2,3)$ 的跃迁^[10-11]。在 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 跃迁中,由于约化矩阵元 $\langle\langle U^{(4)} \rangle\rangle$ 和 $\langle\langle U^{(6)} \rangle\rangle$ 是零,只有稀土光谱强度参数 Ω_2 的值。而在 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ 跃迁中,约化矩阵元 $\langle\langle U^{(2)} \rangle\rangle$ 和 $\langle\langle U^{(6)} \rangle\rangle$ 是零,

只有稀土光谱强度参数 Ω_4 有非零值。

4 结 论

采用燃烧法合成了 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 纳米晶,XRD 测试结果表明材料是纯立方晶相,没有混相。在监测 $\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0-^7\text{F}_2)$ 613 nm 的激发光谱中观察到 $^7\text{F}_0-^5\text{D}_2$ 零声子线高能边两个 one-phonon 边带,波长分别在 $\lambda_1=469$ nm 和 $\lambda_2=426$ nm 处,对应的声子能量分别为 720 和 1922 cm^{-1} 。从实验上确定了两个局域模的黄昆因子分别为 $S_1=0.055$ 和 $S_2=0.037$ 。在 Mo—O 电荷迁移带 290 nm 激发下观察到 $\text{Eu}^{3+} (^5\text{D}_0-^7\text{F}_j)$ ($j=0,1,2$) 的较强发光。实验表明,用光谱学方法研究 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ 中声子-杂质-晶格相互作用是行之有效的方式。通过上述研究为进一步开发这种发光材料的潜能提供了理论和实验基础。

参考文献:

- [1] IMANAKA N, TAMURA S, ADACHI G, *et al.*. Electronic state of trivalent ionic conductors with $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -type structure[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 130(3-4): 179-182.
- [2] NEERAJ S, KIJIMA N, CHEETHAM A K. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$ ($M=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$) [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 387(1): 2-6.
- [3] SHA R, GAO W, LIU Y P. Luminescence properties of $\text{Na}_{0.35}\text{BaMo}_8\text{O}_{16}:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for white LED [J]. *J. Chinese Lumin.*, 2013, 34(11): 1469-1473.
- [4] GENG X Z, TIAN Y W, CHEN Y J, *et al.*. Hydrothermal syntheses and spectral properties of $\text{MMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) red phosphors [J]. *J. Chinese Lumin.*, 2011, 32(7): 670-674.
- [5] LIU X R. Phosphors for white LED solid state lighting [J]. *J. Chinese Lumin.*, 2007, 28(3): 291-301.
- [6] IMANAKA N, KOBAYASHI Y, TAMURA S, *et al.*. Trivalent Al^{3+} ion conduction in $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ solids [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1998, 1(6): 2713.
- [7] IMANAKA N, TAMURA S, KOBAYASHI Y, *et al.*. Trivalent rare earth ion conduction in the scandium tungstate type structure [J]. *J. Alloys Compds.*, 2000, 303/304: 303-306.
- [8] OKAZAKI Y, UEDA T, TAMURA S, *et al.*. Trivalent Sc^{3+} ion conduction in the $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ solid solution [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 136/137: 437440.
- [9] LIU H, SECCO R A, IMANAKA N, *et al.*. Ionic to electronic dominant conductivity in $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ at high pressure and high temperature [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, 64(2): 287-294.
- [10] XUE J S, ANTONIO M R, SODERHOLM L. Polymorphs of Ln_2MoO_6 : a neutron diffraction investigation of the crystal structures of La_2MoO_6 and Tb_2MoO_6 [J]. *Chem. Mater.*, 1995, 7(2): 333-340.
- [11] BLASSE G. On the Eu^{3+} fluorescence in mixed metal oxides. V. the Eu^{3+} fluorescence in the rocksalt lattice [J]. *J. Chem. Phys.*, 1966, 45(6): 3327-3331.
- [12] LIU CH X, LIU J Y. Judd-Ofelt intensity parameters and spectral properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals [J]. *J. Phys.*

Chem. B, 2006, 110(41): 20277-20281.

- [13] PANG M, LIU X, LIN J. Luminescence properties of $\text{R}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{La}$) phosphors prepared by Pechini sol-gel process[J]. *J. Mater. Res.*, 2005, 20(10): 2676-2681.
- [14] HUANG J, LORIERIS J, PORCHER P. Spectroscopic properties of $\text{Ln}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 1982, 43(1): 87-96.

作者简介:



刘春旭(1973—),女,吉林公主岭人,博士,副研究员,2001年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事纳米结构发光材料方面的研究。E-mail: cxliu@ciomp.ac.cn

《发光学报》

—EI 核心期刊(物理学类;无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文;2008年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010年被美国“EI”确定为源期刊。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自2011年改为月刊,A4开本,144页,国内外公开发行。国内定价:40元,全年480元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址:长春市东南湖大路3888号

《发光学报》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号: CN 22-1116/04

国际标准刊号: ISSN 1000-7032

国内邮发代号: 12-312

国外发行代号: 4863BM

http://www.fgxb.org