

形貌可控 Eu^{3+} 掺杂氧化钼锌水合物的发光性能

马青兰^{1,3}, 马树清², 邵海宝^{1,3}, 邓洪海^{1,3}, 王志亮^{1,3}, 黄静^{1,3}, 尹海宏^{1,3}, 张振娟^{1,3}

¹南通大学电子信息学院, 江苏 南通 226019;

²兴县教育局瓦塘教办, 山西 兴县 033600;

³南通大学通科微电子学院, 江苏 南通 226000

摘要 通过共沉淀法, 在室温下合成了 Eu^{3+} 掺杂氧化钼锌水合物的前驱体。研究了烧结温度对该前驱体的微结构和光致发光性能的影响。研究表明, 在约 400 °C 温度下, 通过低成本地烧结 Eu^{3+} 掺杂水合物前驱体, 可得到 Eu^{3+} 掺杂的纳米 ZnMoO_4 结构。

关键词 材料; ZnMoO_4 ; 烧结; 形貌; 光致发光

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0616001

Photoluminescence Performance of Morphology-Tunable Eu^{3+} -doped Zinc Molybdenum Oxide Hydrate

Ma Qinglan^{1,3}, Ma Shuqing², Shao Haibao^{1,3}, Deng Honghai^{1,3}, Wang Zhiliang^{1,3},
Huang Jing^{1,3}, Yin Haihong^{1,3}, Zhang Zhenjuan^{1,3}

¹School of Electronics and Information, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China;

²Watang Teaching Affairs Department, Xingxian Bureau of Education, Xingxian, Shanxi 033600, China;

³School of General Microelectronics, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226000, China

Abstract The precursor of Eu^{3+} -doped zinc molybdenum oxide hydrate is synthesized at the room temperature by using the co-precipitation method. The influences of sintering temperature on the microstructure and photoluminescence performance of this precursor are investigated. The research results show that the Eu^{3+} -doped ZnMoO_4 nanostructure can be obtained by sintering the precursor of Eu^{3+} -doped zinc molybdenum oxide hydrate with a low cost and at about the temperature of 400 °C.

Key words materials; ZnMoO_4 ; sintering; morphology; photoluminescence

OCIS codes 160.4236; 160.5690; 300.6280; 250.5230

1 引 言

钼酸锌 (ZnMoO_4) 在无中微子双 β 衰变检测中被证实是一种光学、热学、放射性纯度良好的材料, 可用于低温闪烁辐射测热计^[1-8]中。三斜 ZnMoO_4 由一系列扭曲 Mo—O 四面体、Zn—O 五面体和 Zn—O 八面体构成。在一个扭曲的 Mo—O 四面体中, Mo 原子周围有 4 个氧原子; 同样, 在 Zn—O 五面体中, Zn 原子周围有 5 个氧原子; 在八面体中, Zn

原子周围有 6 个氧原子^[9]。通过替代 ZnMoO_4 中 Zn^{2+} 的晶格点, ZnMoO_4 晶格中的稀土离子在紫外光激发下可以产生稀土掺杂剂的特征发射。三斜 ZnMoO_4 可以作为一种良好的稀土掺杂的主体材料。Zhou 等^[4]通过固相反应法在 900 °C 的高温条件下合成了应用于发光二极管的 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 红色荧光粉; Chengaiah 等^[7]采用固相反应法在 900 °C 的高温条件下合成了一种 Dy^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 白光荧光粉; Ju 等^[8]采用烧结沉淀法在 800 °C 的温

收稿日期: 2017-10-30; 收到修改稿日期: 2018-01-07

基金项目: 国家自然科学基金(11604028, 61573201, 61505090)、江苏省高校自然科学基金(15KJA510004, 15KJB150023, 17KJA470007)、江苏省“六大人才高峰”高层次人才项目(2016-XCL-052)、江苏高校品牌专业建设工程资助项目(PPZY2015B135)、南通大学-南通智能信息技术联合研究中心开放课题基金(KFKT2016A05)、南通市科技计划项目(GY12016024)

作者简介: 马青兰(1981—), 女, 博士, 讲师, 主要从事光电子材料与器件方面的研究。E-mail: mql2008ky@126.com

度条件下制备了一种 Tb^{3+} 掺杂 $ZnMoO_4$ 绿色荧光粉。显然,在稀土掺杂 $ZnMoO_4$ 中可清楚地辨别出稀土掺杂剂的特征发射特性,但是高温处理意味着高耗能^[4,7,8,10]。因此,低成本、大规模地合成稀土掺杂 $ZnMoO_4$ 纳米结构是纳米技术的一个新挑战,发展节能、经济的制备方法是解决稀土掺杂 $ZnMoO_4$ 制备中高耗能、产量低等问题的有效途径之一。

沉淀合成法是一种可大规模生产纳米材料的节能高效的方法^[11]。本文通过在约 400 °C 相对较低的温度下烧结室温下合成的 Eu^{3+} 掺杂氧化钼锌水合物 ($Zn_5Mo_2O_{11} \cdot 5H_2O$, ZMO) 的前驱体,得到了一种 Eu^{3+} 掺杂 $ZnMoO_4$ 纳米结构。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜 (SEM)、荧光分光光度计等研究了烧结温度对前驱体形貌和光致发光性能的影响。

2 实 验

2.1 样品的制备

在室温下,以四水合钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 、六水合硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 、六水合硝酸铕 $[Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 和氢氧化钠 (NaOH) 作为原材料,采用共沉淀法合成了一种 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 的前驱体。在一个干净的烧杯中,0.01 mol 的 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 和 0.0007 mol 的 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 分别被溶解在 100 mL 去离子水中形成水溶液 A。使用同样的方法,0.175 mol 的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 被溶解在 100 mL 去离子水中形成水溶液 B。在磁力搅拌作用下,0.08 mol 的 NaOH 水溶液被滴入水溶液 A 中以水解 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 。溶液 B 被缓慢加入水解溶液后,白色沉淀物形成。加入 NaOH 水溶液后,溶液的 pH 值被调至 7。白色沉淀经过滤、水洗后,在 60 °C 温度下过夜干燥。干燥后的 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 沉淀物被分为 4 份,分别在 200, 400, 600, 800 °C 的空气氛围马弗炉中烧结 2 h, 以形成 Eu^{3+} 掺杂 $ZnMoO_4$ 纳米结构。

2.2 样品的表征

利用 X 射线衍射仪分析纳米材料的晶体结构,辐射源为铜靶产生的 X 射线 ($Cu K\alpha$), 波长为 0.15406 nm, 管压为 40 kV。利用 SEM 表征样品的形貌和元素组成。SEM 电子枪的加速电压为 15 kV。SEM 与硅探测器结合作为 X 射线分析仪,用于分析能量色散 X 射线光谱 (EDX)。利用同步热分析仪测定干燥沉淀物的重量变化和热流量。 Al_2O_3 坩埚用于样品的热重 (TG) 分析和差示扫描量

热 (DSC) 分析, N_2 的吹扫气流量约为 19.8 mL/min, 扫描速率为 10 °C/min。

Eu^{3+} 掺杂 $ZnMoO_4$ 的漫反射光谱用紫外-可见光谱仪记录。光致发光 (PL) 谱用分光光度计记录。PL 测量的激发源为氩镉激光器提供的 325 nm 激光线。 Eu^{3+} 掺杂 $ZnMoO_4$ 的室温 PL 寿命谱通过皮秒荧光寿命谱仪记录。PL 寿命测量的激发源为皮秒脉冲二极管激光器提供的 375 nm 激光线,重复频率为 10 MHz, 脉冲宽度为 55 ps。 Eu^{3+} 掺杂 $ZnMoO_4$ 的光激发谱通过荧光光谱仪测定,监测波长为 615 nm。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射分析

图 1 所示为 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 热退火前和在 200, 400, 600, 800 °C 热退火处理后的 X 射线衍射 (XRD) 谱。与 ZMO 的粉末衍射标准联合委员会 (JCPDS) 标准卡片号 35-0765 进行比较, 图 1(a) 曲线中位于 12.266°、17.170°、23.466°、26.578°、29.062°、31.680°、33.562°、33.955°、34.714° 和 38.489° 处的衍

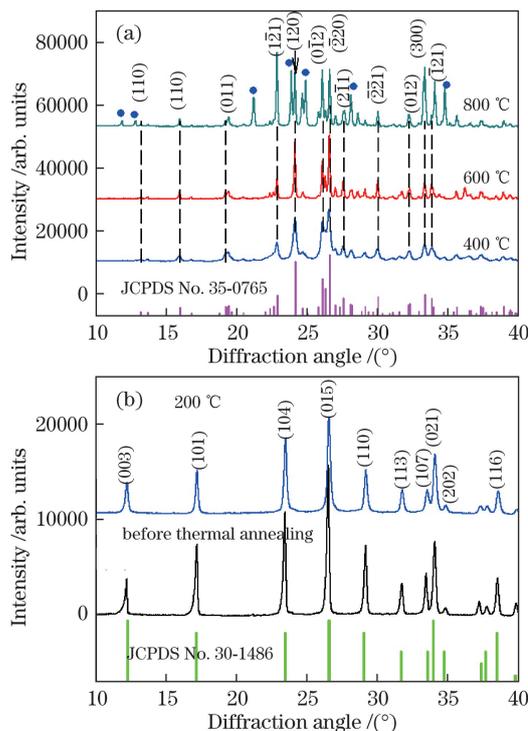


图 1 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 的 XRD 谱。(a) 不同温度下热退火处理; (b) 热退火前和 200 °C 热退火 2 h 后的对比

Fig. 1 XRD spectra of Eu^{3+} -doped ZMO.

(a) Thermal annealing treatments at different temperatures; (b) comparison between spectra before thermal annealing and after thermal annealing of 2 h at 200 °C temperature

射峰分别为六角单相 ZMO 对应晶面(003)、(101)、(104)、(015)、(110)、(113)、(107)、(021)、(202)和(116)的衍射峰。标准六角形 ZMO 的晶格参数 $a = 0.6136 \text{ nm}$, $c = 2.16 \text{ nm}$ 。全谱拟合和 Rietveld 结构精化处理后的 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 和 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的晶格参数见表 1, Eu^{3+} 掺杂 ZMO 的晶格参数为 $a = b = 0.6100 \text{ nm}$, $c = 2.164 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。可以看出, Eu^{3+} 掺杂 ZMO 的晶格参数与标准六角形 ZMO 的一致。如图 1(b) 曲线所示, Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在 200°C 热处理 2 h 后的晶体结构与热退火前的一致, 其晶格参数也与水合物前驱体的一致。

图 1(a) 所示为水合物前驱体分别在 $400, 600, 800^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 后的 XRD 谱, 可以看出, 位于 $13.219^\circ, 15.994^\circ, 19.235^\circ, 22.877^\circ, 24.179^\circ, 26.129^\circ, 26.633^\circ, 27.597^\circ, 30.054^\circ, 32.253^\circ, 33.388^\circ$ 和 33.876° 处的已用垂直虚线标注的 12 个衍射峰分别为三斜结构 ZnMoO_4 的 $(\bar{1}10)$ 、(110)、(011)、 $(\bar{1}\bar{2}1)$ 、

(120)、 $(0\bar{1}2)$ 、 $(\bar{2}20)$ 、 $(2\bar{1}1)$ 、 $(\bar{2}\bar{2}1)$ 、(012)、(300)和 $(\bar{1}21)$ 晶面的衍射峰^[4-5,7-8,10-11]。显然, 三斜 ZnMoO_4 的晶体结构与六角单相 ZnMoO_4 的不同。与 JCPDS 标准卡片 35-0765 进行比较, 标准三斜 ZnMoO_4 的晶格参数为 $a = 0.9625 \text{ nm}$, $b = 0.6965 \text{ nm}$, $c = 0.8373 \text{ nm}$, $\alpha = 103.28^\circ$, $\beta = 96.30^\circ$, $\gamma = 106.72^\circ$ 。表 1 清楚地显示了 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 通过全谱拟合和 Rietveld 细化处理后所确定的晶格参数。当退火温度从 400°C 增加到 800°C 时, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的晶格参数偏离标准参数。图 1 表明, 当烧结温度为 400°C 和 600°C 时, 所得到的 ZnMoO_4 为纯三斜相结构。但是, 当烧结温度升高到 800°C 时, 第二个晶相出现了。如图 1 标记的实心蓝点所示, 第二相的衍射峰分别位于 $11.837^\circ, 11.800^\circ, 21.187^\circ, 23.836^\circ, 24.850^\circ, 28.126^\circ$ 和 34.756° 处, 这与 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在 JCPDS 标准卡片 30-1484 中的结果一致。结果表明, 当烧结温度升高到 800°C 时, 第二相 $\text{Zn}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和三斜相 ZnMoO_4 并存。

表 1 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在热退火前后的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of Eu^{3+} -doped ZMO before and after thermal annealing treatment

Condition	a / nm	b / nm	c / nm	$\alpha / (^\circ)$	$\beta / (^\circ)$	$\gamma / (^\circ)$	Phase
As-prepared	0.6100	0.6100	2.1640	90	90	120	$\text{Zn}_5\text{Mo}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Annealed at 200°C	0.6110	0.6110	2.1630	90	90	120	$\text{Zn}_5\text{Mo}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Annealed at 400°C	0.8372	0.9702	0.6964	106.80	101.81	96.80	Triclinic ZnMoO_4
Annealed at 600°C	0.8364	0.9689	0.6960	106.86	101.77	96.75	Triclinic ZnMoO_4
Annealed at 800°C	0.8353	0.9673	0.6954	106.84	101.76	96.73	ZnMoO_4 (primary)

值得注意的是, Eu^{3+} 掺杂 ZMO 可以在 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间的某一个特定温度条件下转化为 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 。 ZnMoO_4 属于三斜晶系空间群 $P\bar{1}$ ^[9]。在这种 ZnMoO_4 结构中, Mo^{6+} 离子占据了 3 个非对等的被 4 个近似四面体配位氧离子所包围的位置, 同时 Zn^{2+} 离子占据了 5-和 6-折叠配位的位置。当配位数 $f_{\text{CN}} = 6$ 时, Eu^{3+} 离子的半径 ($r = 94.7 \text{ pm}$) 接近于 Zn^{2+} 离子在配位数 $f_{\text{CN}} = 6$ 时的半径 ($r = 90 \text{ pm}$)^[5]。与 Eu^{3+} 离子进行比较, 4 个配位 Mo^{6+} ($r = 41 \text{ pm}$ 时, $f_{\text{CN}} = 4$) 的格点太小而不能被 Eu^{3+} 替位, 因此, Eu^{3+} 离子优先占据了 Zn^{2+} 的位置。这就是在 Eu^{3+} 的物质的量分数为 1% 时, ZnMoO_4 的衍射结构几乎不被影响的原因。

3.2 SEM 分析

图 2 所示为制备的 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 前驱体分别在 $200, 400, 600, 800^\circ\text{C}$ 热退火处理后的 SEM 照片。如图 2(a) 所示, 前驱体经 200°C 热处理后得到

的 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 纳米颗粒的尺寸为 $20 \sim 200 \text{ nm}$ 。当烧结温度为 400°C 时, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米结构是纳米颗粒和纳米片的混合物, 如图 2(b) 所示。纳米片长度约为 300 nm , 厚度为 $20 \sim 50 \text{ nm}$ 。烧结温度进一步升高到 600°C 时, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米片完全形成。从图 2(c) 可以清楚地看到, 所有的纳米颗粒都转化成了晶面完好的纳米片结构。这种纳米片的厚度为 $20 \sim 90 \text{ nm}$, 边长为 $300 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 。当烧结温度升高到 800°C 时, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 荧光粉生长成了微米级晶体。这种 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 微晶的晶粒大小约为 10 nm 。值得注意的是, ZnMoO_4 的熔化温度为 $(1003 \pm 5)^\circ\text{C}$, 其熔体的结晶温度为 $(975 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。因此, 当烧结温度高于 1000°C 时, 块状晶体将会形成。图 2 表明, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的形貌在很大程度上取决于烧结温度。 ZnMoO_4 纳米片在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 的烧结温度范围内形成, 这反映了晶体生长择优取向。Peng 等^[11] 给

出了一个晶体生长的示意图,说明了 ZnMoO_4 纳米片的形成过程。此外,从图 2 可以看到,烧结温度越高, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 荧光粉的尺寸越大,同时其表面积显著减小。在烧结过程中,原子扩散消除了粉末表面,这种致密化的驱动力使自由能随表面积减小和表面自由能的降低而变化。由于烧结,总自由能减少,形成了新的较低能量的固体-固体界面。这就是在更高的温度下,烧结使 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的表面积显著减小而尺寸同时增大的原因。

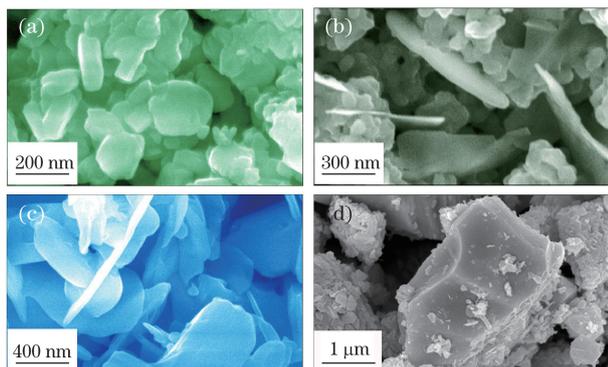


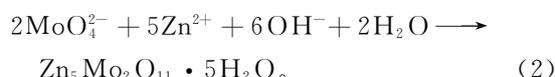
图 2 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 前驱体在不同温度热退火处理后的 SEM 照片。(a) 200 °C; (b) 400 °C; (c) 600 °C; (d) 800 °C

Fig. 2 SEM images of Eu^{3+} -doped ZMO precursor after thermal annealing at different temperatures.

(a) 200 °C; (b) 400 °C; (c) 600 °C; (d) 800 °C

3.3 TG 和 DSC 分析

TG 分析测量了样品受热时重量的变化,验证了 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 到 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的相变。图 3(a)所示为 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 前驱体的 TG 曲线,可以看出,在 50 °C 到 800 °C 的加热过程中,前驱体在 250 °C 时出现明显的失重,总失重量是 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 质量的 10.45%。前驱体的重量损失表明, Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在加热过程中发生了相变。图 3(b)所示为 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 的 DSC 曲线。当 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 从 50 °C 加热到 800 °C 时,约在 258 °C 处出现尖峰,这表明相变发生在 267 °C。从图 3 的 TG 和 DSC 曲线可以看出,当烧结温度升高到 600 °C 或更高温度时,热重和热差均无太大变化。根据 TG、DSC 和 XRD 的分析结果, Eu^{3+} 掺杂 ZMO 的形成过程可以归结为



(1)式显示了钼盐在碱性溶液中的水解,(2)式

显示了 ZMO 的形成。在加热过程中,当烧结温度高于 258 °C 时,水解生成 ZMO。显然,记录的重量损失(10.45%)与 ZMO 中水的理论质量分数(11.5%)十分接近。因此,图 3 中沉淀物的重量损失可以归因于 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在 258 °C 的分解。

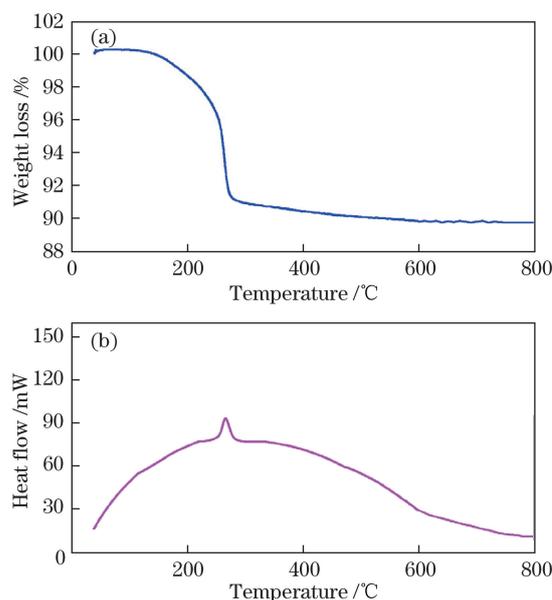


图 3 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 的实验结果。

(a) TG 曲线;(b) DSC 曲线

Fig. 3 Experimental results of Eu^{3+} -doped ZMO.

(a) TG curve; (b) DSC curve

3.4 PL 分析

图 4 所示为 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在 200, 400, 600, 800 °C 热退火 2 h 后的 PL 谱。每个 PL 谱均由位于 550 nm 左右的宽带发射和一系列位于 592, 612, 650 nm 处的尖锐发射峰组成。 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在 200 °C 热退火处理 2 h 后,如图 4(a)所示,位于 592, 612, 650 nm 处的发射尖峰分别对应于主体 ZMO 中 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 能级电子跃迁^[4-6]。图 4(b)所示为 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的 PL 谱,可以看出, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的 PL 谱与 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 的非常相似。值得注意的是,图 4(a)、(b)中位于 612 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁很强,而位于 592 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁和位于 650 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 跃迁都比较弱。 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁线源于磁偶极跃迁,而 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁线源于电偶极跃迁。依据 Judd-Ofelt 理论,磁偶极跃迁是允许的,但电偶极跃迁只有在 Eu^{3+} 离子占据一个格点而无反演中心的条件下才是允许的。如果 Eu^{3+} 离子占据了反演中心的位置, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁相对较强。否则,当 Eu^{3+} 占据了主体晶格中的不对称中心时, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁

相对较强。图 4(a)、(b)的结果表明,大多数 Eu^{3+} 离子既不占 ZMO 反演中心的位置,也不占 ZnMoO_4 反演中心的位置。在 ZMO 和 ZnMoO_4 中,反演对称性的缺乏和宇称选择规则的打破使得 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁在所有跃迁中最强。

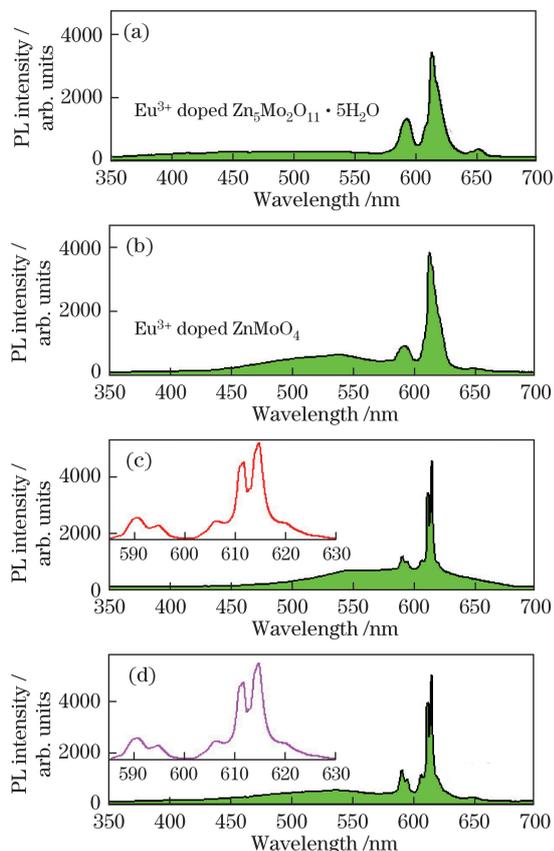


图 4 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在不同温度热退火 2 h 后的 PL 谱。

(a) 200 °C; (b) 400 °C; (c) 600 °C; (d) 800 °C

Fig. 4 PL spectra of Eu^{3+} -doped ZMO after thermal annealing of 2 h at different temperatures.

(a) 200 °C; (b) 400 °C; (c) 600 °C; (d) 800 °C

值得强调的是,图 4(a)、(b)中 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁是无定形的。替代 ZnMoO_4 中 Zn^{2+} 的位置后,由于周围化学环境的不同, ZnMoO_4 晶格中的 Eu^{3+} 离子的晶体场强度不同。事实上,在每一个 PL 谱中都有多个发射谱线,这是由 Eu^{3+} 离子基态的晶体场分裂引起的。文献调查表明, Eu^{3+} 离子特征发射的分裂是不考虑稀土掺杂 ZnMoO_4 的^[4-8],但线分裂已在 Eu^{3+} 掺杂硝酸盐玻璃、双硼酸 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 、 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 NaYP_2O_7 和 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 研究中被报道^[12-17]。虽然 Eu^{3+} 特征发射的分裂可以被预测,但是 Eu^{3+} 的分裂发射并没有在图 4(b) 所示的 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的 PL 谱中观察到,这表明 Eu^{3+} 位点周围的局部晶体场是无明显分化的。

而当烧结温度达到 600 °C 甚至更高时, Eu^{3+} 特征发射的分裂可以被清楚地看到。如图 4(c)、(d)所示,位于 612 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射被分裂成峰值在 606,611,615,620 nm 处的四条细线;与此同时,在 592 nm 处的发射被分裂成两条峰值在 590 nm 和 595 nm 处的细线。图 4(c)、(d)中插图所示为 585~630 nm 波长范围内的放大 PL 谱, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁的发射分裂很明显。 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁中两分裂线之间的能量差为 142 cm^{-1} ,而 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁中分裂线之间的能量差分别为 135, 106, 131 cm^{-1} 。 Eu^{3+} 发射的分裂可以认为是局部环境变化的结果,因此 ZnMoO_4 中 Eu^{3+} 离子周围局部晶体场的变异。综上所述,烧结能有效地改变稀土离子周围的局域晶体场^[18]。

特别重要的是,图 4 所示的每一个 PL 谱都有一个宽带发射,其发射中心在 550 nm 左右,可以将其归咎于 Eu^{3+} 掺杂主体的固有缺陷。一般来说,光激发使 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 和 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的导带产生电子、价带产生空穴,然后光生载流子通过带边自由激子复合或通过主体固有缺陷被释放。由于 ZnMoO_4 的带隙约为 4 eV,故带边激子复合可以被排除^[9-10]。因此, ZnMoO_4 中的缺陷是以 550 nm 为发射中心的宽带 PL 的候选体。 Zn 、 O 和 Mo 空位是 ZnMoO_4 中最常见的固有缺陷。至此,可以初步把以 550 nm 为发射中心的宽带 PL 归因于 ZnMoO_4 中的固有缺陷。

色度坐标是定量描述发光材料发光颜色的重要参数之一。国际发光明委员会(CIE)色度坐标可由发光材料的 PL 谱数据计算得到^[19-22]。图 5 所示为 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在 200, 400, 600, 800 °C 热退火后的 PL 颜色的 CIE 色度图,可以看出, Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在 200, 400, 600, 800 °C 热退火后的色坐标分别为 (0.495, 0.335)、(0.437, 0.407)、(0.482, 0.451)、(0.444, 0.396)。因此, Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在 200 °C 热退火 2 h 后的发光颜色为粉红色,而在 400, 600, 800 °C 退火 2 h 后的发光颜色为橙黄色。虽然 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 的发光颜色与 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的不同,但是, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的发光颜色并没有随退火温度的变化而变化太多。

3.5 EDX 和 PL 激发谱

为了表征 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 样品中的 Eu^{3+} 离子,采用 EDX 对样品进行了元素分析。 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米片是 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在 600 °C 烧结

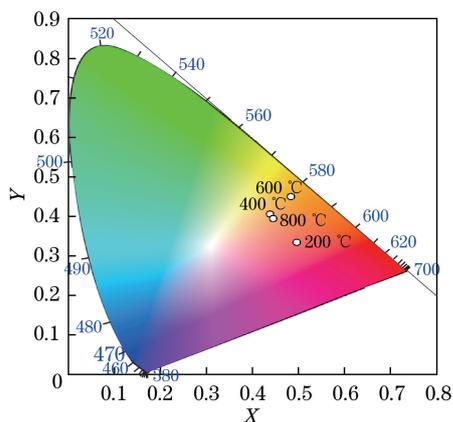


图 5 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在不同温度热退火后 PL 颜色的 CIE 色度图

Fig. 5 CIE chromaticity diagram of color of PL from Eu^{3+} -doped ZMO after thermal annealing at different temperatures

2 h得到的。图 6(a)所示为 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米片的 EDX 谱,可以看出,位于 0.53, 1.02, 2.30, 8.61, 9.57 keV 处的 X 射线发射峰分别对应于 O(Ka1, 2)、Zn(La1, 2)、Mo(La1)、Zn(Ka1)、Zn(Kb1, 3)的特征 X 射线发射。这些数据表明, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 荧光粉中存在 Zn、O、Mo, 这与 XRD 分析结果一致。如图 6(a)中标记的垂直箭头所示,位于 5.85 keV 和 6.46 keV 处的 X 射线发射峰分别是 Eu(La1) 和 Eu(Lb1)的特征 X 射线发射。

PL 激发光谱法具有优越的信噪比,是研究低吸收材料电子能级的一种有效方法。图 6(b)所示为在 600 °C 烧结 2 h 后得到的 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米片的 PL 激发谱,检测波长为 615 nm。可以看出,PL 激发谱由一个发射中心约为 300 nm 的宽带和一些尖锐的吸收峰组成。220~350 nm 的宽激发带应归因于 O 与 Mo 间的电荷转移跃迁,而 360~500 nm 范围内的尖峰线条反映了主体晶格中 Eu^{3+} 离子内部 4f → 4f 跃迁。此外,220~350 nm 的宽激发带也可以部分归因于 O 与 Eu 间的电荷转移跃迁。位于 393 nm、464 nm 的强激发峰分别为 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 跃迁。而位于 361, 381, 413 nm 处的三个弱峰可以分别归因于 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 跃迁^[4-6]。这些特征跃迁表明 Eu^{3+} 离子已被掺入到 ZnMoO_4 中。

3.6 吸收谱分析

Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 使基质材料中引入了额外的缺陷。图 7 所示为未掺杂 ZnMoO_4 和 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米片的吸收光谱。二者都是通过

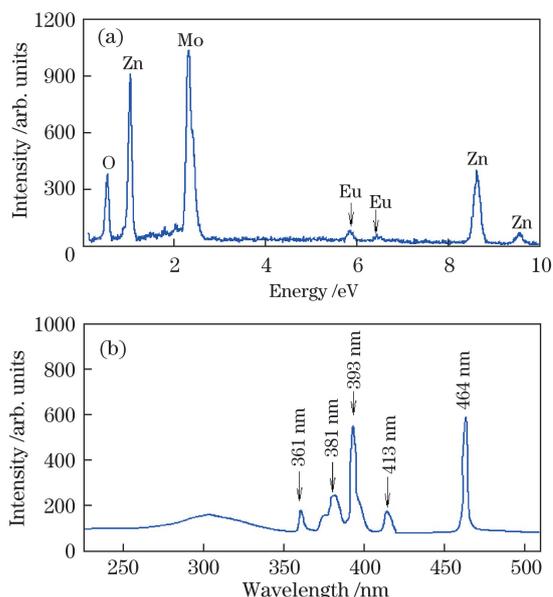


图 6 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 在 600 °C 烧结 2 h 后的实验光谱。

(a) EDX 谱; (b) PL 激发谱

Fig. 6 Experimental spectra of Eu^{3+} -doped ZMO after sintering of 2 h at 600 °C. (a) EDX spectrum;

(b) PL excitation spectrum

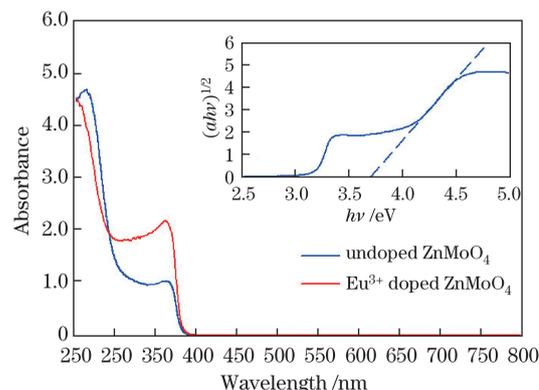


图 7 未掺杂和 Eu^{3+} 掺杂的 ZMO 纳米片的吸收光谱

Fig. 7 Absorption spectra of undoped and Eu^{3+} -doped ZMO nanosheets

600 °C 烧结前驱体 2 h 得到的。从图 7 可以看出,每个曲线都存在两个吸收带,分别位于 300 nm、390 nm 左右。与 ZnMoO_4 单晶体的透射谱进行比较^[1],可以将 310~390 nm 范围内的强吸收带归因于 ZnMoO_4 中的缺陷,而在 300 nm 处的强吸收带可以归因于 ZnMoO_4 从价带到导带的电子跃迁。因此,图 7 清楚地表明, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 可以显著地提高主体材料的缺陷密度。假设 Eu^{3+} 阳离子带电荷, Eu^{3+} 离子替代了 ZnMoO_4 中一个 Zn^{2+} 的位置,产生一个带正电荷的缺陷和另一个带正电荷的间隙缺陷。因此, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 能显著地提高主基体的缺陷密度。另一方面,三斜 ZnMoO_4 是间

接半导体^[9]。在一个抛物线的带结构中,间接半导体的光学带隙和吸收系数可表示为

$$ah\nu = C_1(h\nu - E_g)^2, \quad (3)$$

式中 a 为材料的线性吸收系数, h 为普朗克常量, ν 为光频率, C_1 为比例常数, E_g 为光学带隙。图 7 插图所示为未掺杂 ZnMoO_4 的 $(ah\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 关系图。计算出未掺杂 ZnMoO_4 纳米片的光学带隙值为 3.70 eV, 这种光学衍生带隙值与理论计算带隙值 3.79 eV 基本一致^[9]。经计算, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米片的光学带隙值为 3.72 eV, 这与未掺杂 ZnMoO_4 纳米片的非常相似。

3.7 时间分辨 PL 谱

如上所述, 发射中心位于 550 nm 左右的 PL 宽带属于 MoO_4^{2+} 离子固有缺陷的发射, 而在 615 nm 处 Eu^{3+} 的特征发射可归结于外部缺陷。这两种发射应具有不同的衰变行为。图 8 所示为 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米片在 375 nm 光激发下的室温 PL 衰减曲线的半对数图。 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米片是通过在 600 °C 烧结沉淀 2 h 得到的。图 8(a) 中 PL 衰减的发射波长为 550 nm, 而图 8(b) 中 PL 衰减的发射波长为 615 nm。从图 8(a) 可以看出, PL 衰减曲线具有双指数性质。550 nm 处的 PL 由 MoO_4^{2+} 离子的能级跃迁引起, 其衰减过程分为快慢两部分, 两个衰减时间常数分别为 $\tau_1 = (0.96 \pm 0.11)$ ns 和 $\tau_2 = (10.23 \pm 1.09)$ ns。值得注意的是, τ_1 受仪器测试能力的限制, 因此其仅仅代表了短衰减时间常数的阶数。与由 Czochralski 法生长的 ZnMoO_4 单晶的长 PL 寿命 (3.9 μs) 进行比较^[2], Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米片的 PL 衰变时间相当短, 进一步证实了 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米片在 550 nm 处的缺陷发光。如图 8(b) 所示, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米片的 PL 衰减曲线呈现了单指数的性质。615 nm 处的特征 PL 发射由 Eu^{3+} 离子的能级跃迁引起, 其衰减时间常数为 $\tau_1 = (218.29 \pm 17.57)$ ns。图 8 的分析结果表明, MoO_4^{2+} 离子在 550 nm 处的宽 PL 带的衰减行为与 Eu^{3+} 在 615 nm 处的特征发射的衰减行为是不同的。

4 结 论

研究了烧结温度对前驱体的晶体结构、形貌和 PL 性能的影响。发现 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米晶体的形貌和 PL 谱都高度地依赖于前驱体的烧结温度。XRD、SEM 和 TG 分析结果表明, 控制退火温度在 258~800 °C 的范围内变化, 可以得到 Eu^{3+} 掺

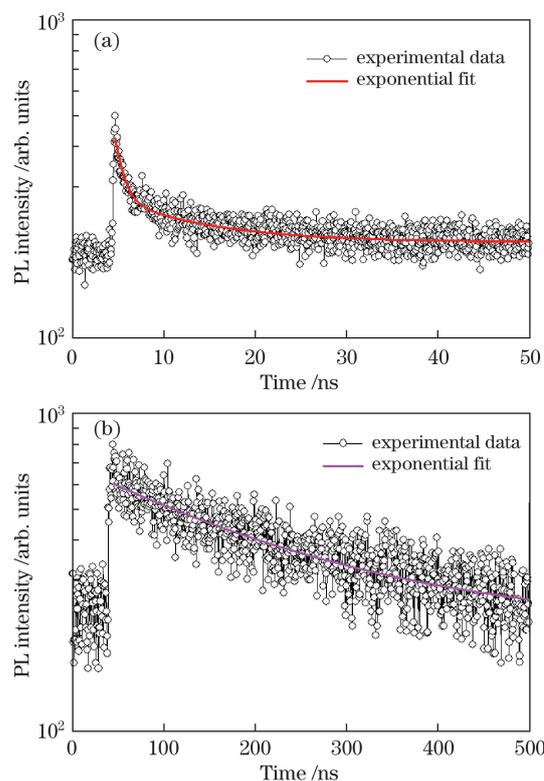


图 8 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 纳米片在 375 nm 光激发下的室温 PL 衰减曲线的半对数图。(a) 发射波长为 550 nm; (b) 发射波长为 615 nm

Fig. 8 Semi-log graph of PL attenuation curve of Eu^{3+} -doped ZMO nanosheet excited by 375 nm laser at room temperature. (a) Emission wavelength of 550 nm; (b) emission wavelength of 615 nm

杂 ZnMoO_4 纳米结构。随着烧结温度从 258 °C 增加到 800 °C, Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 纳米晶体的形貌从 400 °C 的纳米颗粒演变到 600 °C 的纳米片, 最终得到 800 °C 的微晶。此外, 当烧结温度高于 600 °C 时, 发射中心在约 560 nm 处的 PL 宽带是由 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 的缺陷发射引起的, 而在 592 nm、612 nm 处的 Eu^{3+} 特征发射被分裂成几个细线。研究结果表明, 在相对较低的温度条件下, 有效烧结 Eu^{3+} 掺杂 ZMO 前驱体可得到 Eu^{3+} 掺杂 ZnMoO_4 。

参 考 文 献

- [1] Spassky D, Vasil'ev A, Kamenskikh I, *et al.* Luminescence investigation of zinc molybdate single crystals[J]. *Physics Status Solidi*, 2009, 206(7): 1579-1583.
- [2] Mikhailik V B, Kraus H, Wahl D, *et al.* Optical and luminescence studies of ZnMoO_4 using vacuum ultraviolet synchrotron radiation[J]. *Nuclear Instrument & Methods in Physics Research A*, 2006, 562(1): 513-516.

- [3] Spassky D A, Mikhailin V V, Savon A E, *et al.* Low temperature luminescence of ZnMoO_4 single crystals grown by low temperature gradient Czochralski technique[J]. *Optical Materials*, 2012, 34(11): 1804-1810.
- [4] Zhou L Y, Wei J S, Gong F Z, *et al.* A potential red phosphor $\text{ZnMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ for light-emitting diode application[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(6): 1337-1341.
- [5] Xie A, Yuan X, Wang F, *et al.* Enhanced red emission in $\text{ZnMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ by charge compensation[J]. *Journal of Physics D*, 2010, 43(5): 055101.
- [6] Yu L X, Nogami M. The synthesis and photoluminescent properties of one-dimensional $\text{ZnMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(14): 1644-1646.
- [7] Chengaiah T, Jayasankar C K, Pavani K, *et al.* Preparation and luminescence characterization of $\text{Zn}_{(1-x)}\text{MoO}_4:x\text{Dy}^{3+}$ phosphor for white light-emitting diodes[J]. *Optics Communications*, 2014, 312: 233-237.
- [8] Ju X, Li X, Li W, *et al.* Luminescence properties of $\text{ZnMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ green phosphor prepared via co-precipitation[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(17): 2642-2644.
- [9] Spassky D A, Kamenskikh I A, Savon A E, *et al.* Electronic structure and luminescence mechanisms in ZnMoO_4 crystals[J]. *Journal of Physics*, 2011, 23(36): 365501.
- [10] Zhai B G, Yang L, Ma Q L, *et al.* Growth of ZnMoO_4 nanowires via vapor deposition in air[J]. *Materials Letters*, 2017, 188: 119-122.
- [11] Peng C, Gao L, Yang S W, *et al.* A general precipitation strategy for large-scale synthesis of molybdate nanostructures[J]. *Chemistry Communications*, 2008, 43: 5601-5603.
- [12] Cascales C, Balda R, Fernández J, *et al.* Fluorescence line narrowing spectroscopy of Eu^{3+} in $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass[J]. *Optical Materials*, 2009, 31(7): 1092-1095.
- [13] Seo H J. Line broadening and crystallographic sites for Eu^{3+} in disordered double borate $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ [J]. *Journal of Alloy Compound*, 2014, 604(9): 100-105.
- [14] Novais S M V, Macedo Z S. Local atomic arrangement and scintillation properties of Eu- and Ce-doped NaYP_2O_7 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 233: 103-107.
- [15] Ege A, Ayvacikli M, Dinçer O, *et al.* Spectral emission of rare earth (Tb, Eu, Dy) doped $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ phosphors[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 143(6): 653-656.
- [16] Chen C H, Yang G H, Meng L L, *et al.* Effect of alkaline earth ion co-doping on photoluminescence from europium ion in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(10): 1030001.
陈彩花, 杨国辉, 蒙丽丽 等. 碱土金属离子共掺杂对铕离子在 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 中发光性能的影响[J]. *光学学报*, 2017, 37(10): 1030001.
- [17] Wang L X. Effect of synthesis conditions on luminescence properties of $(\text{Eu}_{0.045}\text{Li}_{3x}\text{Lu}_y)_2\text{O}_3$ nanocrystals by precipitation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(3): 0316001.
王林香. 合成条件对 $(\text{Eu}_{0.045}\text{Li}_{3x}\text{Lu}_y)_2\text{O}_3$ 纳米晶发光性能的影响[J]. *光学学报*, 2016, 36(3): 0316001.
- [18] Torsello G, Lomascolo M, Licciulli A, *et al.* The origin of highly efficient selective emission in rare-earth oxides for thermophotovoltaic applications[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(9): 632-637.
- [19] Ma Q L, Xiong R, Huang Y M. Tunable photoluminescence of porous silicon by liquid crystal infiltration[J]. *Journal of Luminescence*, 2011, 131(10): 2053-2057.
- [20] Ma Q L, Zhai B G, Huang Y M. Sol-gel derived ZnO/porous silicon composites for tunable photoluminescence[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 64(1): 110-116.
- [21] Ma Q L, Zhai B G, Huang Y M. Dopant concentration dependent photoluminescence and afterglow of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors[J]. *Materials Research Innovation*, 2015, 19(7): s40-s44.
- [22] Zhai B G, Yang L, Ma Q L, *et al.* Mechanism of the prolongation of the green afterglow of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ caused by the use of H_3BO_3 flux[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 181: 78-87.