

Gd₂(WO₄)₃: Eu 纳米发光材料中黄昆因子和能量传递速率的实验获得*

孟庆裕 刘志鑫 孙文军†

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 光电带隙材料省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150025)

(2012年9月25日收到; 2013年1月7日收到修改稿)

采用共沉淀法制备了不同 Eu³⁺ 掺杂浓度的 Gd₂(WO₄)₃ 纳米发光材料. 测量了纳米材料样品的 X 射线衍射谱 (XRD) 和场发射扫描电镜, 对样品的结构和形貌进行了表征. 测量了各样品的发射光谱和激发光谱 (声子边带光谱), 绘制了浓度猝灭曲线, 确定了最佳的掺杂浓度为 20 mol%. 通过声子边带光谱计算了不同掺杂浓度样品的黄昆因子. 测量了不同浓度样品的荧光寿命, 利用 Auzel 模型对 Eu³⁺ ⁵D₀ 能级荧光寿命数据进行了拟合, 确定了 ⁵D₀ 能级的固有寿命和猝灭过程中生成的声子数. 本文还根据荧光寿命数据计算了 Eu³⁺ 之间的能量传递速率, 确定了能量传递速率与浓度的关系.

关键词: 钨酸盐, Eu³⁺, 黄昆因子, 能量传递速率

PACS: 78.20.-e, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.62.097801

1 引言

在过去的几十年, 通过掺杂稀土离子制备的晶体, 玻璃, 陶瓷, 荧光粉等, 对于新型的 optical 设备的发展起到了很大作用, 如固体激光器, 纤维放大器, 显示器, 生物传感器等等. 因此, 稀土掺杂发光材料的研究引起了很多的关注 [1-5]. 在稀土离子中, Eu³⁺ 能够发出高色纯度的红光, 经常用作红色荧光粉的发光中心. 例如已经商业化的 Y₂O₃:Eu 和 YVO₄:Eu 荧光粉 [6,7]. 特别是由 Eu³⁺ 激活的钨酸盐材料, 由于在近紫外区和蓝光区有较强 Eu³⁺ 4f—4f 跃迁吸收发出高色纯度的红光, 有可能成为新型的近紫外 (或蓝光) 激发的白光发光二极管 (LED) 用红色荧光粉, 因此近年来备受关注 [8-12].

本文采用共沉淀法制备了 Eu³⁺ 掺杂的 Gd₂(WO₄)₃ 纳米发光材料, 详细研究了材料的光致发光性能, 并且研究了 Eu³⁺ 掺杂的 Gd₂(WO₄)₃ 荧光粉荧光猝灭过程的电子声子耦合特性, 计算了材料的黄昆因子和发光中心的能量传递速率.

2 实验

共沉淀法具有操作简单、经济、沉淀产物粒度小、形貌规则、掺杂均匀等优点, 被广泛应用于金属氧化物粉末和陶瓷材料的制备 [13-16]. 详细的实验过程如下: 首先, 将 GdCl₃ 和 EuCl₃ 按所需比例 (RE³⁺ 总量为 0.001 mol) 溶于 20 ml 去离子水中, 用浓硝酸将 pH 值调为 2. 把适当物质质量的 Na₂WO₄·2H₂O 溶于 50 ml 去离子水中, 并用氨水将 pH 值调为 10—11. 把稀土溶液慢慢滴到 Na₂WO₄ 溶液中, 同时进行搅拌, 此时将会有白色沉淀生成. 稀土溶液全部滴入后, 继续搅拌 30 min, 使反应进行完全. 然后把溶液放入离心机中进行离心 20 min, 将沉淀物从水中分离出来放入烘干箱, 在 80°C 下干燥 3 h. 最后将沉淀物在 900°C 下烧结 1 h 即可得到钨酸盐纳米样品.

各样品的 XRD (X 射线衍射) 由 SHIMADZU XRD-6000 型射线衍射仪测得, Cu K (λ = 0.15406 nm), 扫描范围 2θ = 15°—60°, 扫描速度 2.0°/min, 步长 0.02°, 以国际标准硅为内标. 扫描电镜照片由 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜拍摄. 发

* 黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划项目 (批准号: 1252G032) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: qingyumengpaper@yahoo.com.cn

射光谱和激发光谱由 EDINBURG GH-LFS920 光谱仪测得, 激发光源为 450 W 氙灯. 荧光衰减曲线的测量中, 样品发射光用法国 TR-550 光栅单色仪分光, 用数字示波器进行信号采集, 激发光源为 YAG: Nd 脉冲激光器的四倍频输出, 波长 266 nm, 谱线宽度为 1 cm^{-1} , 重复频率为 10 Hz, 脉冲时间为 10 ns.

3 结果与讨论

3.1 样品晶体结构和形貌特征

图 1 为 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米晶体的 XRD 谱, 掺杂浓度分别为 5 mol% 和 20 mol%. 从图中可以看出, 我们制备的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品晶格为底心单斜结构, 对应 JCPDS card #23-1076. 图 2(a) 和 (b) 为 Eu^{3+} 掺杂浓度 20 mol% 的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米晶体不同放大倍率的扫描电镜照片, 从电镜照片可以看出粒子分布比较均匀, 粒径约为 80 nm.

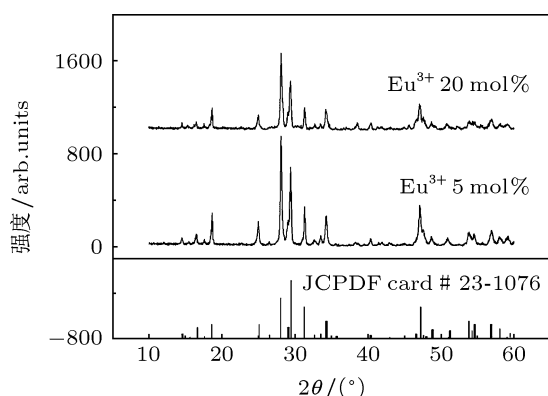


图 1 Eu^{3+} 掺杂浓度为 5 mol% 和 20 mol% 的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米晶的 XRD 谱

3.2 样品光致发光性质

图 3 为不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品在 396.4 nm 激发下的发射光谱, 扫描范围 500—750 nm. 从图中可以看出不同掺杂浓度样品的发射峰位置和谱线形状几乎没有变化, 仅仅是随着掺杂浓度的变化强度有所不同. 发光强度随着 Eu^{3+} 浓度的增加而增加, 在掺杂浓度为 20 mol% 时达到最大值, 继续增加 Eu^{3+} 的浓度发光强度基本保持不变. 图 3 中插图为 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Eu}$ 样品中 $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁红色发光的浓度猝灭曲线, 横坐标为 Eu^{3+} 的掺杂浓度, 纵坐标为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的红色发光的积分强度. 图 4 为 Eu^{3+} 掺杂浓度

20 mol% 时, 激发波长分别为 250 nm, 394.6 nm 和 465.2 nm 的样品发射谱. 从图 4 中可以看出, 发射主峰都位于 616 nm, 对应 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射, 还可以观察到 580 nm 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, 585—600 nm 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 650—660 nm 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 和 680—710 nm 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 发射峰. 从图中可以看出在不同波长激发下的发射谱的峰位没有变化, 谱线形状基本相同.

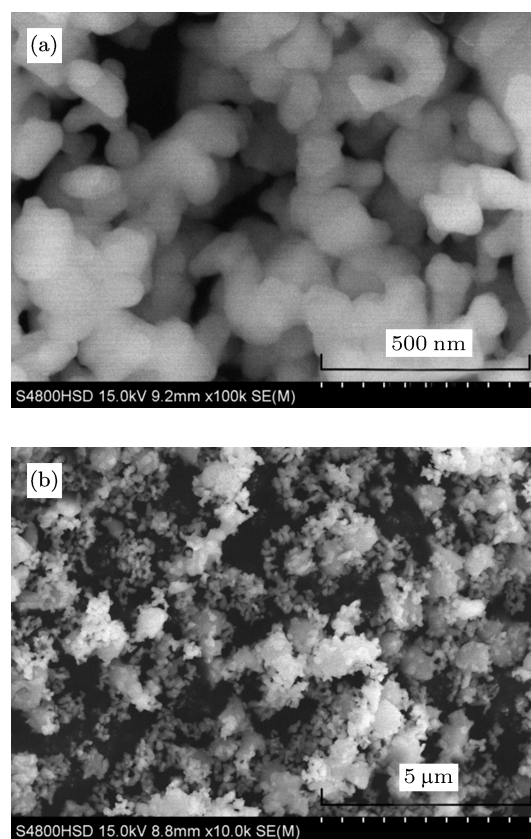


图 2 Eu^{3+} 掺杂浓度为 20 mol% 的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米晶的 SEM 照片

图 5 为掺杂浓度为 20 mol% 的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Eu}$ 样品的激发谱, 监测波长为 616 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). 从图 5 中可以看到, 激发谱由 210 nm 到 350 nm 的宽带和 350 nm 到 550 nm 的窄带构成. 宽带部分由 O-Eu 和 O-W 的电荷迁移带叠加而成^[17]. 350 nm 到 550 nm 的线状激发峰来自 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁吸收, 从左到右分别为 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, 在 394.6 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), 465.2 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$) 和 535 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) 处具有较强的激发峰.

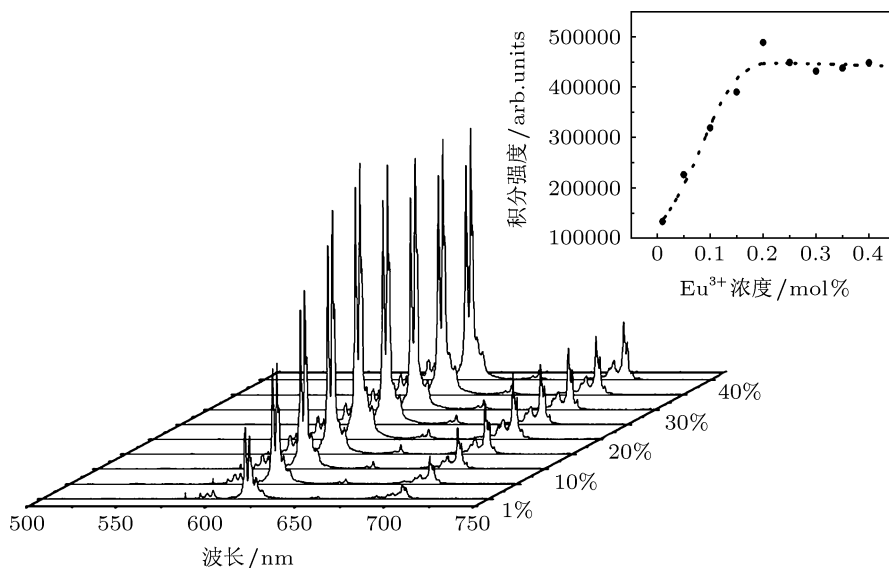


图3 394.6 nm 激发下不同浓度样品的发射光谱 (插图为 $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$ 跃迁发射的浓度猝灭曲线)

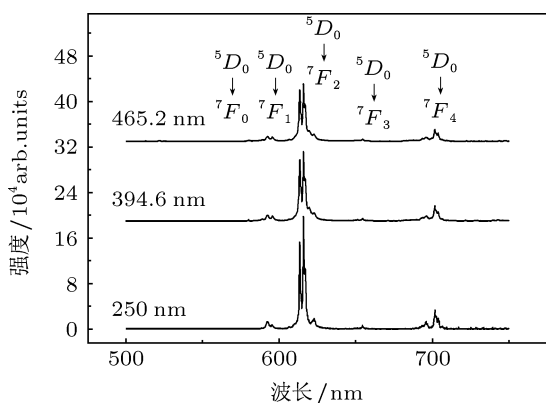


图4 Eu^{3+} 掺杂浓度 20% 时 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品在不同激发波长激发下的激发谱

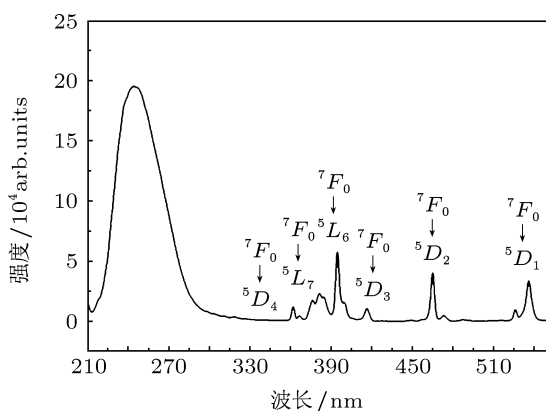


图5 掺杂浓度为 20 mol% 的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米材料的激发光谱, 监测波长为 616 nm

图 6 为掺杂浓度为 20 mol% 的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米材料的声子边带光谱 (即激发光谱中 420—

470 nm 的部分), 对应于单声子参与的 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 跃迁过程. 能够观察到声子边带的两个吸收峰位于 427 nm 和 449 nm 处, 对应的声子能量分别为 1886 cm^{-1} 和 741 cm^{-1} , 这是 WO_4^{2-} 不同的振动模式产生的. 我们知道, 材料的黄昆因子可以根据以下公式得到

$$\frac{I_{\text{IP}}}{I_{\text{ZP}}} = \frac{W_1(S, \langle m \rangle)}{W_0(S, \langle m \rangle)} = \begin{cases} S \langle 1+m \rangle, & P \geq 0, \\ S \langle m \rangle, & P < 0, \end{cases} \quad (1)$$

式中 I_{IP} 和 I_{ZP} 分别为 1 声子线和零声子线的积分强度, S 为黄昆因子 [18]. 根据跃迁选择定则, 我们知道 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 的跃迁为纯电偶极子跃迁 (零声子线) [19,20], 且声子边带在零声子线的高能侧, 声子参与的跃迁是产生声子的过程, 因此 (1) 式中取 $p \geq 0$. 由于在室温下该材料体系具有较高的声子能量, 所以近似认为 $\langle 1+m \rangle \approx 1$. 所以黄昆因子可以写成下述形式:

$$S = I_{\text{IP}}/I_{\text{ZP}}. \quad (2)$$

根据 (2) 式我们可以估算出不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品的黄昆因子分别为 0.041(1%), 0.054(5%), 0.060(10%), 0.064(15%), 0.067(20%), 0.072(25%), 0.078(30%), 0.084(35%), 0.089(40%). 从计算的结果可以看出各样品的黄昆因子都比较小, 并随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加而增大. 这表明在 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米材料中电子声

子耦合作用是很弱的, 并且有随着 Eu^{3+} 掺杂浓度提高而增强的趋势.

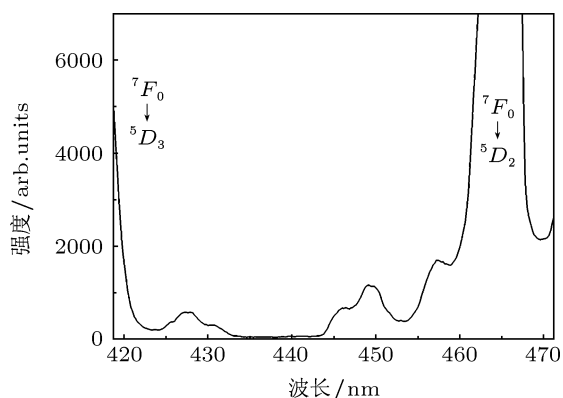


图6 掺杂浓度为 20 mol% 的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米材料的声带光谱

3.3 能量传递速率与掺杂浓度的关系

我们测量了不同 Eu^{3+} 掺杂浓度样品中 Eu^{3+} 5D_0 能级的荧光衰减曲线, 用 e 指数衰减拟合了 5D_0 能级的荧光寿命. 表 1 给出了 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米材料不同掺杂浓度的荧光寿命. 从表 1 中可以看出随着 Eu^{3+} 浓度的增加样品的荧光寿命变短. Auzel 提出的物理模型给出了 5D_0 能级的荧光寿命与 Eu^{3+} 掺杂浓度的关系, 寿命与浓度的关系可以用下述式子表示 [21]:

$$\tau(c) = \frac{\tau_0}{1 + \frac{c}{c_0} e^{-N/3}}, \quad (3)$$

式中 $\tau(c)$ 为浓度 c 时的寿命, τ_0 为不存在 Eu^{3+} 之间能量传递时的寿命 (称为固有寿命), c_0 为常数, N 是猝灭过程中生成的声子数.

通过公式 (3) 对表 1 中的寿命数据进行拟合可以得到图 6. 图 6 中的点为实验数据, 实线为拟合曲线, 拟合所得到的曲线与实验数据吻合得很好. 数据拟合过程中可以确定 N 值为 8.9, 这就意味着在猝灭过程中产生了约 9 个声子. 5D_0 能级与基态 7F_0 能级的能量差 (17241 cm^{-1}) 约为较高声子能量 (1886 cm^{-1}) 的 9.1 倍, 因此断定在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 非辐射跃迁过程中最少有 9 个声子产生, 显然通过对数据的拟合得到的 N 值 (8.9) 与这一计算值十分接近. 这个结果意味着 Auzel 模型很好的解释了 Eu^{3+} 在 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 中的荧光寿命与掺杂浓度的依赖关系. 此外, 通过数据拟合还确定了 5D_0 能级的固有寿命 τ_0 为 0.54 ms.

Eu^{3+} 浓度为 c 时 5D_0 能级总的跃迁速率是 $1/\tau(c)$, 不存在能量传递时的跃迁速率是 $1/\tau_0$, 因此在 Eu^{3+} 掺杂浓度为 c 时的能量传递速率 $A_t(c)$ 为

$$A_t(c) = \frac{1}{\tau(c)} - \frac{1}{\tau_0}, \quad (4)$$

(4) 式即为能量传递速率的计算公式, 通过 (4) 式我们可以计算出不同 Eu^{3+} 掺杂浓度时 Eu^{3+} 之间的能量传递速率, 计算结果见表 1. 通过表 1 中的数据可以看出 Eu^{3+} 之间的能量传递速率随着 Eu^{3+} 浓度的增加而明显增加.

表 1 不同掺杂浓度 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 纳米材料的荧光寿命和能量传递速率

样品	浓度/mol%	荧光寿命/ms	能量传递速率/ s^{-1}
$\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$	1	0.534	20.807
	5	0.504	132.275
	10	0.485	210.004
	15	0.461	317.346
	20	0.460	322.061
	25	0.438	431.253
	30	0.431	468.334
	35	0.405	617.284
	40	0.386	738.822

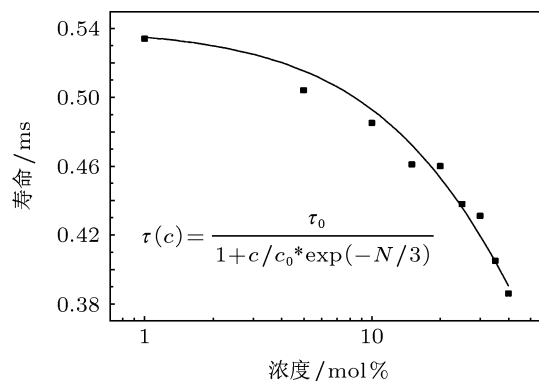


图7 荧光寿命与浓度的关系

4 结论

本文采用共沉淀法制备了不同掺杂浓度的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ 纳米材料, 通过 X 射线衍射谱 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 对样品的结构和形貌进行了表征, 证明所得的样品均为底心单斜结构, 平均粒径为 80 nm. 测量了各样品的发射光谱和激发光谱. 绘制了 $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的红色发光的浓度猝灭曲线, 确定了最佳掺杂浓度为 20 mol%. 通过声子边带光谱计算了不同 Eu^{3+} 掺

杂浓度 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品的黄昆因子, 计算结果表明在 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Eu}$ 纳米材料中电子声子耦合强度较弱. 利用 Auzel 模型对样品荧光寿命数据进行了拟合, 通过拟合结果确定了 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 无辐射跃迁过程中有 9 个声子产生, 同时确定了 5D_0 能级的固有寿命 τ_0 为 0.54 ms. 此外, 本文还计算了 Eu^{3+} 之间

的能量传递速率, 确定了能量传递速率与浓度的关系 (随着浓度的增加而增大). 我们的研究提供了一种获取稀土离子之间能量传递速率的实验方法, 对研究稀土掺杂发光材料中发光中心的能量传递行为具有一定的意义.

- [1] Tanabe S, Hayashi H, Hanada T, Onodera N 2002 *Opt. Mater.* **19** 343
- [2] Gilliland G D, Powell R C, Esterowitz L 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9958
- [3] Chen B, Jang K, Lee H, Jayasimhadri M, Cho E, Yi S, Jeong J 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 105401
- [4] Wang X Y, Lin H, Yang D L, Lin L, Pun E Y B 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 113535
- [5] Tian Y, Chen B J, Hua R N, Sun J S, Chen L H, Zhong H Y, Li X P, Zhang J S, Zheng Y F, Yu T T, Huang L B, Yu H Q 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 053511
- [6] Wakefield G, Holland E, Dobson P J, Hutchison J L 2001 *Adv. Mater.* **13** 1557
- [7] Palilla F C, Levine A K 1996 *Appl. Opt.* **5** 1467
- [8] Jia P Y, Liu S M, Yu M, Luo Y, Fang J, Lin J 2006 *Chem. Phys. Lett.* **428** 358
- [9] Su Y G, Li L P, Li G S 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 2316
- [10] Tang H X, Lü S C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037805 (in Chinese) [唐红霞, 吕树臣 2011 物理学报 **60** 037805]
- [11] Meng Q Y, Zhang Q, Li M, Liu L F, Qu X R, Wan W L, Sun J T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 107804 (in Chinese) [孟庆裕, 张庆, 李明, 刘林峰, 曲秀荣, 万维龙, 孙江亭 2012 物理学报 **61** 107804]
- [12] Ren Y D, Lü S C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087804 (in Chinese) [任艳东, 吕树臣 2011 物理学报 **60** 087804]
- [13] Di W H, Wang X J, Chen B J, Lu S Z, Zhao X X 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 13154
- [14] He C, Guan Y F, Yao L Z, Cai W L, Li X G, Yao Z 2003 *Mater. Res. Bull.* **38** 973
- [15] Huang Y H, Jiang D L, Zhang J X, Lin Q L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 300 (in Chinese) [黄毅华, 江东亮, 张景贤, 林庆玲 2010 物理学报 **59** 300]
- [16] Jiang B X, Huang T D, Wu Y S, Liu W B, Pan Y B, Feng T, Yang Q H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3407
- [17] Meng Q Y, Hua R N, Chen B J, Tian Y, Lu S C, Sun L N 2011 *J. Nanosci Nanotechnol* **11** 182
- [18] Chen B J, Wang H Y, Huang S H 2001 *Chin. J. Lumin.* **22** 253 (in Chinese) [陈宝玖, 王海宇, 黄世华 2001 发光学报 **22** 253]
- [19] Tian Y, Qi X H, Wu X W, Hua R N, Chen B J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 10767
- [20] Soga K, Inoue H, Makishima A, Inoue S 1993 *J. Lumin.* **55** 17
- [21] Auzel F 2002 *J. Lumin* **100** 125

The experiments for obtaining Huang-Rhys factor and energy transfer rate of $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ nanophosphor*

Meng Qing-Yu Liu Zhi-Xin Sun Wen-Jun†

(Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

(Received 25 September 2012; revised manuscript received 7 January 2013)

Abstract

In this paper, $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ nanophosphors with different Eu^{3+} concentrations were synthesized through co-precipitation. The crystal structure and morphology of the nanophosphors were characterized by means of XRD and field emission scanning electron microscopy. Emission and excitation spectra (phonon sideband spectra) of each sample were measured, and concentration quenching curves were also drawn. The optimal doping concentration was confirmed to be 20 mol%. Huang-Rhys factor for each sample of different doping concentration was calculated by the phonon sideband spectra. Fluorescence lifetimes of the samples with different Eu^{3+} doping concentrations were measured. By fitting the fluorescence lifetime data of $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0$ level within the Auzel's model, the intrinsic lifetime for $\ ^5D_0$ level was determined and the generated phonon number in the quenching process was measured. The energy transfer rate of Eu^{3+} was derived from the fluorescence lifetime data, and the relationship between the energy transfer rate and the concentration was also given.

Keywords: tungstate, Eu^{3+} , Huang-Rhys factor, energy transfer rate

PACS: 78.20.-e, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.62.097801

* Project supported by the Foundation for Young Key Scholars of Higher Education Institution of Heilongjiang Province, China (Grant No. 1252G032).

† Corresponding author. E-mail: qingyumengpaper@yahoo.com.cn