

# NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 的水热调控合成与 发光特性研究\*

孙家跃<sup>†</sup> 曹纯 杜海燕

(北京工商大学理学院, 北京 100048)

(2011年3月3日收到; 2011年6月29日收到修改稿)

采用水热法合成了不同粒径的 NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 微晶. 通过调节乙二醇浓度和反应时间, 研究了 NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 微晶的形貌演变过程, 在水热条件下 180 °C 反应 16 h 获得了均一梭子形 NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 微晶, 其晶粒长度约为 2.0 μm. 荧光光谱分析表明, Eu<sup>3+</sup> 取代了 NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 中 La<sup>3+</sup> 的格位, Eu<sup>3+</sup> 在 613 nm 处红光发射(<sup>5</sup>D<sub>0</sub>—<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 跃迁)的浓度猝灭机理是电偶极-电四极相互作用, 并发生了 Eu<sup>3+</sup>(<sup>5</sup>D<sub>1</sub>) + Eu<sup>3+</sup>(<sup>7</sup>F<sub>0</sub>) → Eu<sup>3+</sup>(<sup>5</sup>D<sub>0</sub>) + Eu<sup>3+</sup>(<sup>7</sup>F<sub>3</sub>) 交叉弛豫, 由此导致浓度猝灭.

**关键词:** 钼酸盐, 水热法, 稀土离子, 发光

**PACS:** 78.55.-m, 42.72.Bj

## 1. 引言

随着白光发光器件制备技术的不断发展以及应用领域的不断扩展, 用于白光发光器件的荧光粉的性能和制备越来越受到人们的重视. 尤其是可被蓝光和紫外光激发的红色荧光粉的性能直接影响着白光发光器件的显色性. 目前应用的红色荧光粉都存在着或多或少的缺陷, 因此寻找一种新型红色荧光粉十分必要. 以 AB(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (A = Li, Na; B = La, Gd) 为代表的钼酸盐材料具有白钨矿结构, 一般属于四方晶系, 空间群为<sup>[1]</sup> I<sub>41/a</sub>. 在这种结构中, [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 四面体形成结构骨架, Na<sup>+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 在白钨矿结构中正离子位置上随机分布, 因此 NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 材料具有高度的无序性, 使得该类材料的吸收光谱非均匀加宽<sup>[2]</sup>. NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 作为理想的激光与发光基质材料, 受到广泛关注. 文献[3]以钼酸盐材料作为发光材料基质, 获得了一系列新型稀土发光材料, 如 BaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, LiLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

钼酸盐粉体材料的合成方法包括固相法、溶胶凝胶法、微乳液以及水热-溶剂热合成法等<sup>[3]</sup>, 其中

水热法可对样品粒径和形貌实现较好的控制, 易于获得具有良好结晶性的纳米粒子. 本文采用水热法制备了 NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, 并研究了反应时间、反应温度、溶液组成比例、掺杂量等条件对其形貌及发光性能的影响.

## 2. 实验

采用水热合成方法制备 NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:xEu<sup>3+</sup> 微晶. 实验所用原料为分析纯的 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和乙二醇, 以及纯度为 99.99% 的 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和水. 按照各元素的化学计量比, 准确称取 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 溶于一定比例的乙二醇和去离子水混合液中, 并在室温下持续搅拌 1 h, 之后逐滴加入 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶液. 搅拌 20 min 后转入到容积为 40 ml 的聚四氟水热反应釜中, 于 180 °C 加热 16 h 后冷却至室温. 取出样品用乙醇洗涤 3 次, 将所得固体在 60 °C 下真空干燥 6 h, 得到白色的样品.

采用日本岛津公司生产的 XRD-6000 型 X 射线多晶衍射仪(辐射源为 Cu 靶 Kα, 40 kV, 30 mA, λ =

\* 国家自然科学基金(批准号:20876002, 20976002)、北京市自然科学基金重点项目(批准号:2091002)和北京市高等学校人才强教计划(批准号:201107, 201148)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: Jia Yue\_sun@126.com

0.15406 nm,扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ ,步长为  $0.02^\circ$ ,扫描范围为  $10^\circ\text{--}70^\circ$ )测定样品的 X 射线衍射(XRD)谱;采用日本电子株式会社生产的 JSM-6490 型扫描电子显微镜(SEM)观测样品形貌及颗粒尺寸;采用日本日立公司生产的 F-4500 型荧光光谱仪(光源为 150 W 氙灯)测定材料的荧光激发光谱和发射光谱.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 反应条件对样品形貌的影响

本文所合成典型的  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:0.05\text{Eu}^{3+}$  样品( $180^\circ\text{C}$ ,乙二醇与水的体积比  $V_{\text{EG}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=2:3$ )的 XRD 谱如图 1 所示.从图 1 可以看出,衍射峰强度和峰位与标准谱基本一致.将所得到的粉末衍射数据与标准卡片(JCPDS 24-1113)比较得知, $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 属于四方晶系, $a=b=0.5343\text{ nm}$ , $c=1.174\text{ nm}$ .由此可见,少量  $\text{Eu}^{3+}$ 的掺杂对  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体结构基本没有影响.

图 2 给出了在  $180^\circ\text{C}$  温度下水热反应制备所得的  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  微晶的 SEM 照片.由图 2

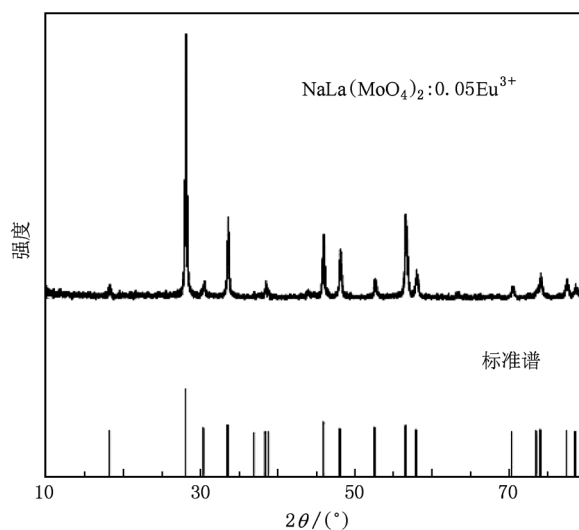


图 1  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:0.05\text{Eu}^{3+}$  的 XRD 谱

可见,随着反应时间  $t$  的改变,样品的形貌发生明显变化.当反应时间  $t=10\text{ min}$  时所得样品尚没有统一形状,为不规则的聚集体,有许多尺寸较小、结晶不完全的颗粒(图 2(a)).当反应时间延长至 1 h 之后,开始形成单一的四方晶,并且随反应时

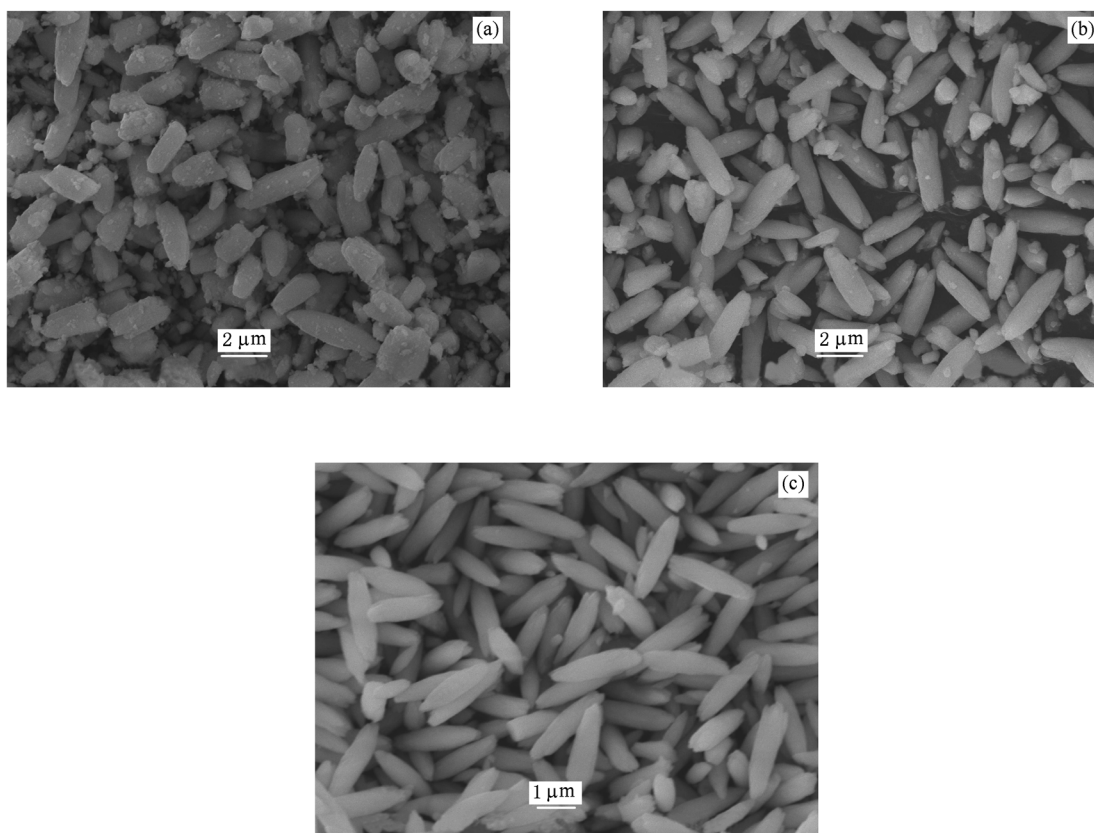


图 2 不同水热反应时间所得样品的 SEM 照片 (a) 1 h,(b) 6 h,(c) 16 h

间的增加结晶度越来越高,颗粒越来越少(图 2(b)). 当  $t = 16$  h 时,形成较为完美的梭子状微晶(图 2(c)),晶粒尺寸长度约为  $2.0 \mu\text{m}$ ,宽度约为  $0.5 \mu\text{m}$ . 由此确定了水热合成  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$  微晶的最佳反应时间为 16 h. 由图 2 可知,  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$  微晶的生长过程归因于 Ostwald 熟化机制<sup>[4]</sup>,即  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$  微晶粒子大小不同导致自由能不同,大的粒子(具有较低的自由能)逐步长大,小粒子(具有较大的自由能)逐步减少,甚至消失. 图 3 所示为上述水热反应时间  $t = 1, 6, 16$  h 所得样品的 XRD 谱. 从图 3 可以看出,样品皆为纯相.

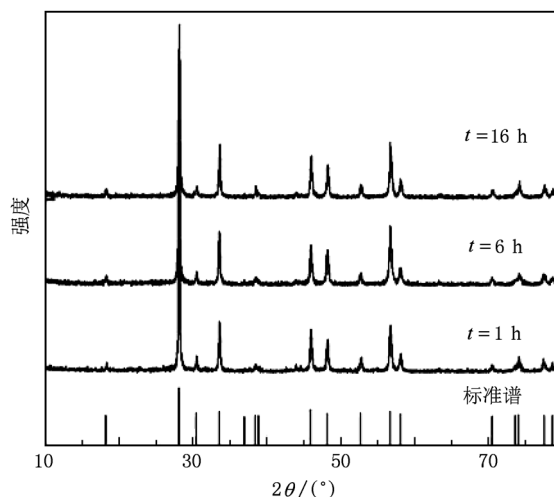


图 3 不同水热反应时间所得样品的 XRD 谱

为考察反应溶剂对晶体形貌和粒径的影响,我们固定反应时间与温度,改变反应溶剂中乙二醇与水的比例,所得  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$  样品的 SEM 照片如图 4 所示. 当  $V_{\text{EG}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 3:2$  时,样品为梭子状,长度约为  $0.7 \mu\text{m}$ ,宽度约为  $0.25 \mu\text{m}$ (图 4(a)). 当  $V_{\text{EG}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 2:3$  时,长度增加到约为  $2.0 \mu\text{m}$ ,宽度增加到约为  $0.5 \mu\text{m}$ (图 4(b)). 当  $V_{\text{EG}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 1:4$  时,样品基本呈椭圆形,长度增加到约为  $3.0 \mu\text{m}$ ,宽度

增加到约为  $1.5 \mu\text{m}$ (图 4(c)). 另外,如果溶剂中没有乙二醇,所得晶体为很不规则的片状<sup>[5]</sup>. 显而易见,合适的乙二醇与水的比例是形成均匀小粒径微晶晶体的关键,随着乙二醇与水的比例下降,晶体粒径增大. 这是由于不同比例的乙二醇的黏度和

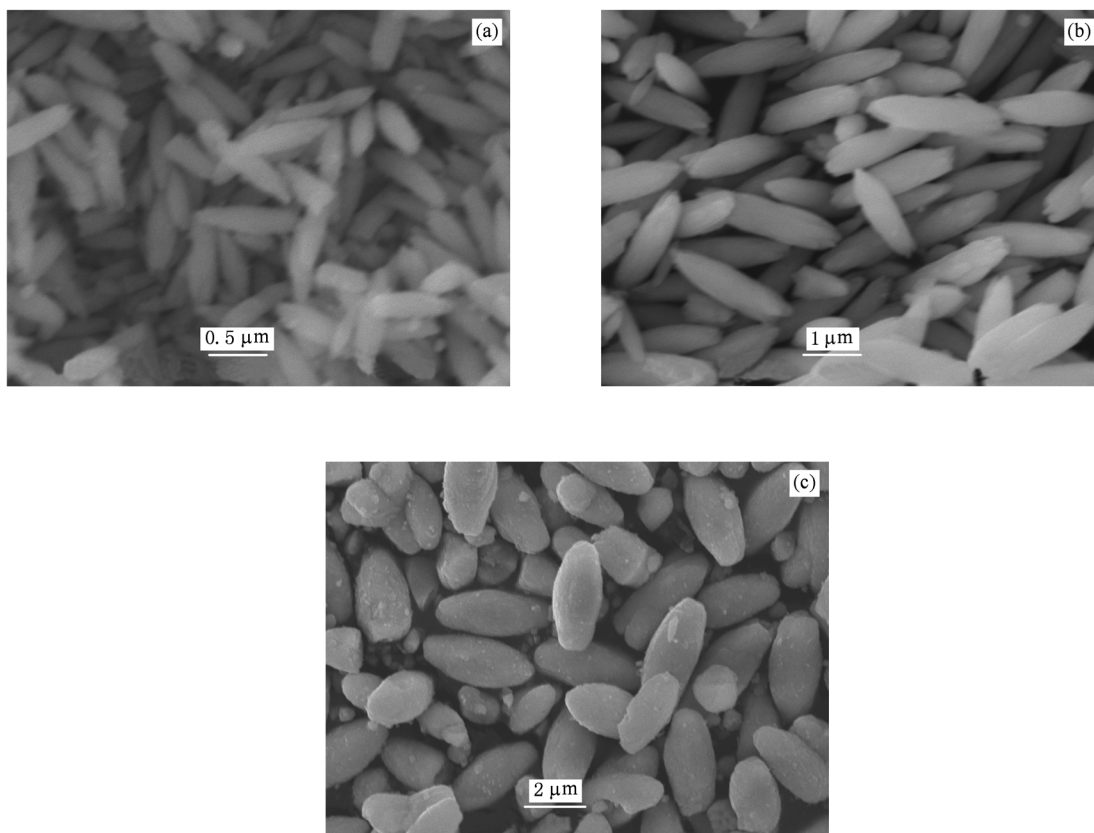


图 4 当  $V_{\text{EG}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 3:2, 2:3, 1:4$  时制备所得微晶样品的 SEM 照片 (a) 3:2, (b) 2:3, (c) 1:4

螯合作用等物理化学性质会影响溶剂的溶解度和分散度,从而影响晶体的生长速度和粒径大小<sup>[6,7]</sup>.图5所示为上述不同乙二醇与水的比例下所得样品的XRD谱.从图5可以看出,样品皆为纯相,且 $V_{EG}:V_{H_2O}=2:3$ 时所得样品的结晶度最高, $V_{EG}:V_{H_2O}=1:4$ 时所得样品的结晶度次之, $V_{EG}:V_{H_2O}=3:2$ 时所得样品的结晶度相对最低.由XRD数据可知,要想得到结晶度较好且具有较完美形貌的样品,适当的乙二醇浓度是必要的,浓度过高或过低均不利.

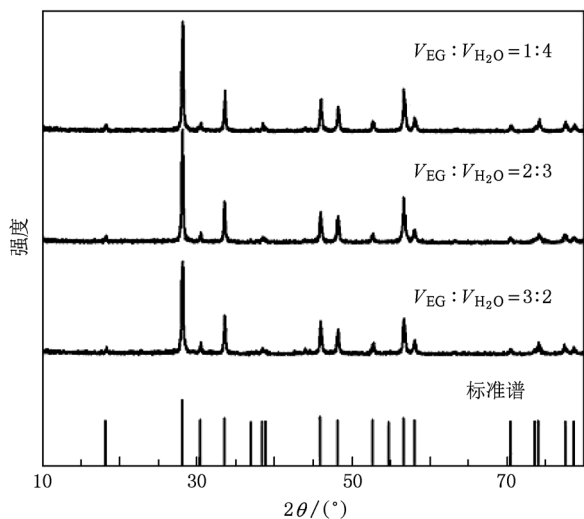


图5 当 $V_{EG}:V_{H_2O}=3:2,2:3,1:4$ 时制备所得微晶样品的XRD谱

### 3.2. 荧光光谱特性

图6所示为在180℃下加热16h得到的梭状 $NaLa(MoO_4)_2:0.05Eu^{3+}$ 微晶样品的激发光谱与发射光谱.由图6(a)可见,该激发光谱是由一个宽的激发带和一组尖锐的激发峰两部分构成.位于200—350 nm之间存在一个宽带,归属于 $Eu^{3+}$ 基态到电荷迁移态的吸收跃迁.它属于 $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ 和 $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ 的电荷迁移带的激发.波长大于350 nm的一组锐线激发峰,是 $Eu^{3+}$ 的4f内层电子间的f-f跃迁吸收峰.位于362,381,395和464 nm处的激发光谱峰分别对应于 $Eu^{3+}$ 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ , ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ , ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁.用395 nm近紫外光激发 $NaLa(MoO_4)_2:0.05Eu^{3+}$ 时,样品发红光,其发射光谱为典型的 $Eu^{3+}$ 发射.从图6(b)中可以观察到,位于572,590,613,650和700 nm处有5个发射峰,分别对应于 $Eu^{3+}$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=0-4)$ 跃迁.

通常情况下, $Eu^{3+}$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁是超灵敏电

偶极跃迁,对于化学环境微小的改变非常敏感,其强度受到 $Eu^{3+}$ 所处位置的对称性影响很大,只有在对称性较低的环境中才能产生.相反, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁是磁偶极跃迁,几乎不受基质晶体场环境的影响<sup>[8]</sup>.因此, $Eu^{3+}$ 在基质晶格中所处位置的对称性可由 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 与 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁的发光强度比值来判断.当 $Eu^{3+}$ 占据反演对称中心时, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁的发光强度最大;而占据非反演对称中心时, $Eu^{3+}$  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的发光强度将增加, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁的发射峰就变得较弱.由图6(b)可见,该晶体对应于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁的发射峰强度是 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁发射峰强度的7倍左右,呈现出很强的红色发光.这说明 $Eu^{3+}$ 在 $NaLa(MoO_4)_2$ 基质晶体中占据偏离反演对称中心位置,进而也可以推测出 $Eu^{3+}$ 取代了 $La^{3+}$ 的位置.X射线晶体研究表明,在具有白钨矿结构的 $NaLa(MoO_4)_2$ 基质晶体中, $La^{3+}$ 格位的确不具有反演对称性<sup>[2]</sup>.

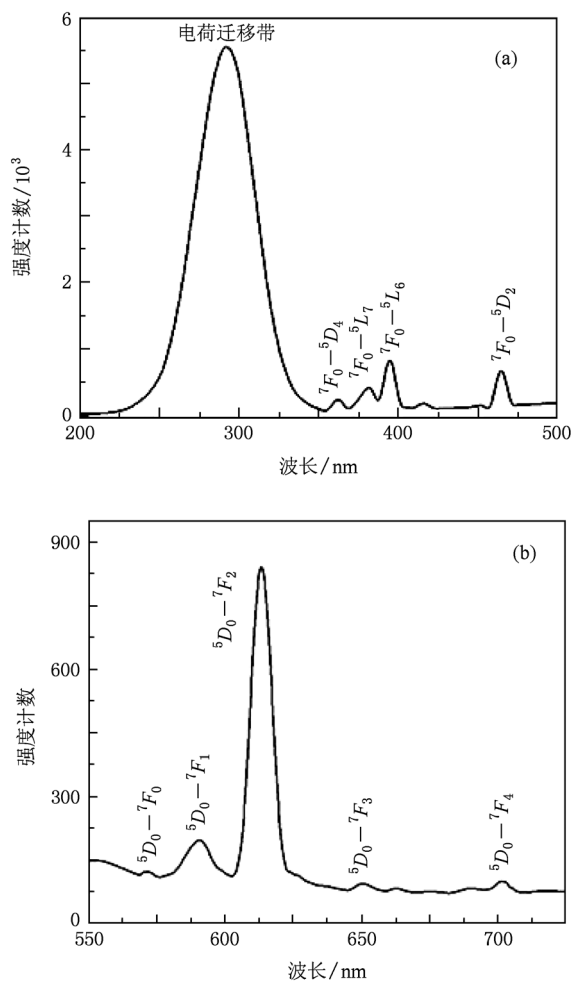


图6  $NaLa(MoO_4)_2:0.05Eu^{3+}$ 微晶的激发光谱和发射光谱 (a) 激发光谱,(b) 发射光谱

### 3.3. 浓度猝灭行为与机理

由荧光粉的发光机理可知,掺杂激活离子对晶体发光至关重要.图7通过 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 强度与 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量 $x$ 的比较,说明了激活剂 $\text{Eu}^{3+}$ 的掺杂量与 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 发光强度的关系.从图7可以看出:当 $x < 0.05$ 时,发光强度随 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量的增加而升高,当 $x = 0.05$ 时达到最高值.当掺杂量继续增大,发光强度明显下降,发生浓度猝灭.产生上述现象的原因如下:当激活剂离子 $\text{Eu}^{3+}$ 的掺杂量过低时,由于发光中心较少,因而发光强度较低;随着 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量的增大,发光中心的数量随之增加,于是发光强度增高;当激活剂离子掺杂量超过某一值时,激活离子之间的相互作用增强,增大了无辐射跃迁的概率,从而使发光效率下降<sup>[9]</sup>.由此可知,激活离子掺杂量存在一个最佳值,本文中梭子状 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 微晶的最佳掺杂量 $x = 0.05$ .

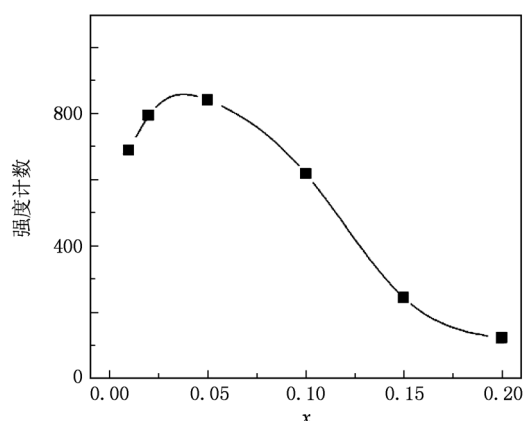


图7  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度与 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量 $x$ 的关系

根据 Dexter 有关发光材料的浓度猝灭理论<sup>[10]</sup>,发光强度 $I$ 与掺杂量 $x$ 的关系如下:

$$I \propto a'^{1-s/d} \Gamma(1 + s/d),$$

式中

$$a' = c\Gamma(1 - d/s) [X_0(1 + A)/\gamma]^{d/s}.$$

这里 $\gamma$ 是敏化剂的固有跃迁概率; $s$ 是电多极指数; $d$ 是样品的维数,这里取 $d = 3$ ;  $A$ 和 $X_0$ 是常数.

以 $\lg x$ 为横坐标, $\lg(I/x)$ 为纵坐标作图,对关系曲线做直线拟合得到浓度猝灭部分斜率为 $-s/3$ . $s$ 取值6,8,10分别对应引起浓度猝灭的不

同物理机理,即交换相互作用、电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用<sup>[11]</sup>.对 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 微晶样品中 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量 $x$ 为0.05,0.10,0.15和0.20的四个样品做 $\lg(I/x) - \lg x$ 关系曲线如图8所示,由图8可求得 $s = 7.702 \approx 8$ .因此,在 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 微晶中引起 $\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发光浓度猝灭的机理是电偶极-电四极相互作用.由此推测,可能是发生了 $\text{Eu}^{3+}({}^5D_1) + \text{Eu}^{3+}({}^7F_0) \rightarrow \text{Eu}^{3+}({}^5D_0) + \text{Eu}^{3+}({}^7F_3)$ 交叉弛豫,导致浓度猝灭.

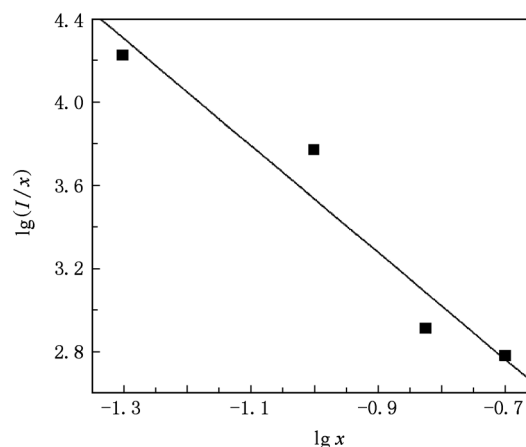


图8  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 发光强度 $I$ 与 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量 $x$ 的对数关系

## 4. 结 论

在乙二醇/水的液相体系中,采用水热法合成了梭子状 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 微晶.研究发现,乙二醇与水的比例对梭子状 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 微晶的生长过程,尤其对颗粒形貌具有显著影响.随着乙二醇与水的比例从3:2减小到2:3和1:4,颗粒尺寸从0.7  $\mu\text{m}$ 增加到2.0和3.0  $\mu\text{m}$ ,且颗粒结晶度提高,发光强度变大.发光性能研究表明, $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 微晶的主激发峰和发射峰分别位于395和613 nm处,属典型 $\text{Eu}^{3+}$ 的f-f电子跃迁引起. $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 微晶在 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量大于0.05时发生浓度猝灭,其 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发光浓度猝灭机理是电偶极-电四极相互作用.

- [1] Kuz'micheva G M, Lis D A, Subbotin K A, Rybakov V B, Zharikov E V 2005 *J. Cryst. Growth* **275** 1835
- [2] Han Y F, Li J Z, Chen Z Q 2009 *J. Synth. Cryst.* **38** 191 (in Chinese) [韩永飞、李景照、陈振强 2009 人工晶体学报 **38** 191]
- [3] Sun J Y, Lan Y J, Xia Z G, Du H Y 2011 *Opt. Mater.* **33** 576
- [4] Wang W S 2009 *Ph. D. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [王文寿 2009 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [5] Zhang P C, Chen H J, Qian X F 2007 *Chem. World* **48** 475 (in Chinese) [张鹏翀、陈虹锦、钱雪峰 2007 化学世界 **48** 475]
- [6] Feldmann C, Metzmacher C 2001 *Mater. Chem.* **11** 2603
- [7] Zhang X, Ai Z, Jia F, Zhang L 2008 *Phys. Chem. C* **112** 747
- [8] Sun J Y, Du H Y 2005 *Solid Luminescence Materials* (Beijing: Chemical Industry Press) pp232—235 (in Chinese) [孙家跃、杜海燕 2005 固体发光材料 (北京: 化学工业出版社) 第 232—235 页]
- [9] Zhai Y Q, Wang B, Feng X H 2010 *J. Synth. Cryst.* **39** 906 (in Chinese) [翟永清、王波、冯欣华 2010 人工晶体学报 **39** 906]
- [10] Yang Z P, Ma X, Zhao P P, Song Z F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5387 (in Chinese) [杨志平、马欣、赵盼盼、宋兆丰 2010 物理学报 **59** 5387]
- [11] Li D, Lü S Z, Chen B J, Wang H Y, Tang B, Zhang J H, Hou S G, Huang S H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 933 (in Chinese) [李丹、吕少哲、陈宝玖、王海宇、唐波、张家骅、侯尚公、黄世华 2001 物理学报 **50** 933]

## Hydrothermal controlled synthesis and luminescence properties of $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ microcrystals\*

Sun Jia-Yue<sup>†</sup> Cao Chun Du Hai-Yan

(School of Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

(Received 3 March 2011; revised manuscript received 29 June 2011)

### Abstract

$\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  microcrystals with different sizes are synthesized by a mild hydrothermal method, and the morphologies of the microcrystals can be easily controlled by adjusting the volume ratio of ethylene glycol to water and the aging time. Uniform high-quality shuttle-like microcrystals with an average length of 2.0  $\mu\text{m}$  are obtained under the hydrothermal condition of 180°C for 16 h. From the emission spectra of  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$  microcrystals, it is concluded that the dopant  $\text{Eu}^{3+}$  ion occupies a  $\text{La}^{3+}$  site. It is indicated that the concentration quenching of the emission peak at 613 nm of  $\text{Eu}^{3+}$  is ascribed to the electric dipole-electric quadrupole interaction, and the cross relaxation process of  $\text{Eu}^{3+} (^5D_1) + \text{Eu}^{3+} (^7F_0) \rightarrow \text{Eu}^{3+} (^5D_0) + \text{Eu}^{3+} (^7F_3)$  appear.

**Keywords:** molybdate, hydrothermal synthesis, rare-earth ions, luminescence

**PACS:** 78.55.-m, 42.72.Bj

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20876002, 20976002), the Key Program of the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2091002), and the Program for Academic Human Resources Development in Institution of Higher Education of Beijing, China (Grant Nos. 201107, 201148).

<sup>†</sup> E-mail: Jiayue\_sun@126.com