

CaMoO₄:Eu³⁺发光材料的制备和发光性质的研究

王喜贵* 薄素玲 齐 霞 娜米拉 李力猛

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

(内蒙古师范大学磁性材料重点实验室, 呼和浩特 010022)

摘要: 用共沉淀法与高温焙烧法制备了样品 CaMoO₄:Eu³⁺。TG-DTA 谱图表明:800 °C 时, 样品吸收的能量最大, 即形成稳定的 CaMoO₄:Eu³⁺结构。用 XRD 谱图进一步分析表明:800 °C 时, 样品 CaMoO₄:Eu³⁺已形成 CaMoO₄ 的白钨矿结构。由于 2 个 Eu³⁺取代 3 个 Ca²⁺, 导致了晶体产生微小的晶体缺陷, 从而形成具有 p-n 结的半导体。经过激发和发射谱图的测试发现:这种缺陷结构不但可以使 Eu³⁺禁戒的 4f 电子发生跃迁, 而且可以使 MoO₄²⁻的能量高效地传递给 Eu³⁺, 尤其使与 MoO₄²⁻的发射特征峰(488 nm)部分重叠的 Eu³⁺(465 nm)的 ⁷F₀→⁵D₂ 电子跃迁得到了极大的加强, 进而在 λ_{ex}=465 nm 的发射谱图中, 自激活荧光体 MoO₄²⁻的发射强度被大大减弱甚至猝灭, 而 Eu³⁺的 ⁵D₀→⁷F₂(612 nm)跃迁的红光发光强度被大大增强, 使该材料成为有潜在应用价值的发光材料。

关键词: CaMoO₄; Eu³⁺; 发光性质

中图分类号: O614.61⁺2; O614.33⁺8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0350-04

Preparation and Luminescent Properties of CaMoO₄:Eu³⁺

WANG Xi-Gui* BO Su-Ling QI Xia NA Mi-La LI Li-Meng

(College of Chemistry and Environment Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022)

(Key Lab of Magnetic Material, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022)

Abstract: The sample CaMoO₄:Eu³⁺ has been prepared with the co-precipitation method and high-temperature roasting method. TG-DTA spectra show that the energy of the samples is up to the maximum implying that it has formed stable structures at 800 °C. XRD pattern of the sample shows that the CaMoO₄:Eu³⁺, at the single phase, is a representative scheelite structure of CaMoO₄. Due to three Ca²⁺ replaced by two Eu³⁺ in the cell of the sample CaMoO₄:Eu³⁺, the crystal produced tiny crystal defect, so that it has the sample CaMoO₄:Eu³⁺ form the semiconductor which is possessed of p-n junctions. The excitation and emission spectra of the samples are investigated and reveal that the defect structures of the sample not only enable the 4f electron of the Eu³⁺ transit, but also make energy of MoO₄²⁻ high efficiently transfer Eu³⁺, especially the ⁷F₀→⁵D₂ electronic transition (465nm) of the Eu³⁺, with the 488 nm of MoO₄²⁻ partly overlapped, is greatly strengthened. As a result, the emission spectra with λ_{ex}=465 nm shows the emission intensity of the spontaneously activated fluorescence MoO₄²⁻ is greatly weakened or even quenching, while the red light luminescence intensity of the ⁵D₀→⁷F₂ transition (612nm) of Eu³⁺ is greatly enhanced. The sample of CaMoO₄:Eu³⁺ could become a valuable luminescence material.

Key words: CaMoO₄; Eu³⁺; Luminescence

由于稀土离子具有 4f 电子, 使其具备了一些特殊的性质, 因而在光学、磁性材料以及其他功能材料中被广泛开发应用。其中 Eu³⁺的结构为 4f⁶, 荧光性

质比较活泼, 激发态的寿命也足够长, 因此 Eu³⁺成为红光发光材料研究的主要对象。20 世纪 60 年代初, 在解决三基色不匹配的问题时, Eu³⁺就表现出很好

收稿日期: 2008-10-21。收修改稿日期: 2008-11-29。

国家自然科学基金(No.20161001)、内蒙古自然科学基金(No.200508010206)、内蒙古师范大学青年基金(No.QN06015)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: 253188525@qq.com

第一作者: 王喜贵, 男, 45 岁, 教授; 研究方向: 稀土发光材料。

的发光性质,成为红光发光材料研究的焦点,直到现在也由于 Eu³⁺的发光色纯度高,发光强度大而一直倍受青睐,其研究的重点主要集中在通过不断的改变基质来提高 Eu³⁺的发光强度。

CaMoO₄ 为白钨矿结构,其中 MoO₄²⁻是四面体构型,而且为自激活荧光体,所以,在不同的波长下对 CaMoO₄ 激发,可以呈现出绿光或橙光^[1]。本文在 CaMoO₄ 中掺杂 Eu³⁺,使 MoO₄²⁻的发光有很大的猝灭作用,然而却改善了 Eu³⁺的发光性质,特别是在可见光区 465 nm 处的 ⁷F₀→⁵D₂ 电子跃迁^[2-4]。这种激发波长在 400~700 nm 的高效稳定的且具有 p-n 结的半导体发光材料正是现代白光发射二极管所需要的重要材料之一^[5]。

1 实验制备

1.1 试剂和仪器

0.1 mol·L⁻¹ EuCl₃ 溶液,0.1 mol·L⁻¹(NH₄)₂MoO₄ 溶液,0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液。

X 射线粉末衍射仪(D8-Advance 型,Bruker 德国,射线源 Cu Kα,入射波长 0.154 06 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA);FTIR 红外光谱仪(PE-M1730,扫描次数 4 次,分辨率 4 cm⁻¹);荧光光谱仪(F-4500 型,日本日立,激发源 150W Xe 灯,光电倍增管 400 V);差热热重仪(DTG-60H,岛津,流速 5 °C·min)。

1.2 样品的制备

按 $n_{(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4}:n_{\text{CaCl}_2}:n_{\text{EuCl}_3}=25:14:8$ 的比例,将 EuCl₃ 溶液和 CaCl₂ 溶液同时添加到(NH₄)₂MoO₄ 溶液中,此时混合溶液澄清,把该混合溶液加热到 80~90 °C(最佳在 90 °C)时保持 0.5 h,沉淀将大量产生。对沉淀进行分离、洗涤、烘干,最后在 800 °C 时焙烧 2 h 制得样品。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 谱图分析

从图 1 中可知,样品的 TG 在 100~300 °C 之间,水分和其他的易挥发物质基本已经被完全除去,在 300 °C 后失重基本稳定,而 DTA 在将近 800 °C 吸收热量达到最高值,说明在 800 °C 时达到了样品的活化能点,开始进行反应使样品形成一定的结构,在 800 °C 之后反应结束,样品结果基本稳定,放出多余的热量,所以样品在焙烧时采用 800 °C。

2.2 XRD 谱图分析

图 2 为 Eu³⁺掺杂 CaMoO₄ 样品的 XRD 图 (20°~

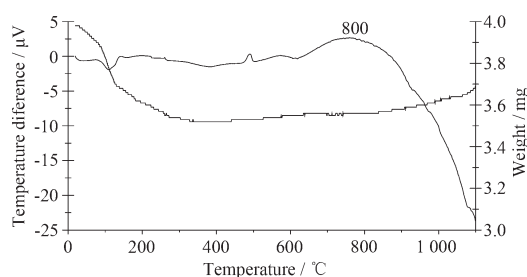


图 1 样品的差热-热重曲线

Fig1 TG-DTA curves of samples

80°),与 CaMoO₄ 的 PDF 卡的第 29-0351 号的主峰基本吻合,其中 CaMoO₄ 为白钨矿结构,空间群为 *I*4₁/*a*,其晶胞参数为: $a=0.5226$ nm, $c=1.143$ nm, $V=0.312$ nm³。样品 XRD 图的主峰发生了右移,其晶胞参数为: $a=0.5124$ nm, $c=1.157$ nm, $V=0.304$ nm³,与 CaMoO₄ 的晶胞参数接近,这就说明 Eu³⁺的掺入虽然没有对 CaMoO₄ 晶胞结构形成明显的改变,即样品仍然保持 CaMoO₄ 四方晶形结构。但是由于 Eu³⁺的取代,使得样品四方晶胞的尺寸和体积发生了变化。

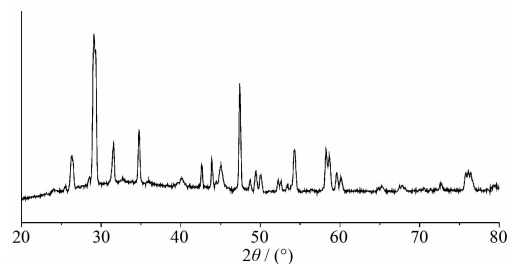


图 2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples

2.2 CaMoO₄:Eu³⁺的结构

由于 XRD 图与 CaMoO₄ 的 XRD 图基本相似,只是主峰位置发生了微小的右移,表明 Eu³⁺掺入 CaMoO₄ 是以取代的方式进行的,并且 Eu³⁺主要是取代了 Ca²⁺,而不是 Eu³⁺取代 Mo⁶⁺。因为 Mo⁶⁺的半径(0.041 nm)与 Eu³⁺的半径(0.113 nm)相差太大^[6],如果发生取代会使晶体的体积和其它性质发生较大的变化,不符合 XRD 图的实验结果;而 Eu³⁺的半径(0.113 nm)与 Ca²⁺的半径(0.100 nm)比较接近,因此,CaMoO₄:Eu³⁺的结构是 Eu³⁺取代部分 Ca²⁺的位置而形成只有一个发光中心的四方晶型白钨矿结构。

另外,Eu³⁺在取代 Ca²⁺的位置时,会造成+1 的过剩电位,此时就会形成在 2 个 Eu³⁺之间存在 1 个 Ca²⁺空位的结构,即 $2\text{Eu}^{3+}+\square=3\text{Ca}^{2+}$,使晶体产生了微小的缺陷,在 Ca²⁺形成的空位周围 MoO₄²⁻可以提供电子,形成 n-型结构;而对于 2Eu³⁺在取代 2Ca²⁺的位

置周围相当于出现了 2 个空穴, 形成 p-型结构, 因而在样品 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的晶体内部形成了 p-n 结。所以这种缺陷有助于加强样品 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度以及进一步改善样品 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发光性质。

2.3 三维荧光光谱图分析

图 3 为 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的三维荧光光谱图, 其中 Eu^{3+} 在 EM612 nm 的荧光强度得到了明显的加强, 而且与图 4 所示 CaMoO_4 的三维荧光光谱图相比, 自激活荧光体 MoO_4^{2-} 的发光强度被大大减弱甚至猝灭, 说明 Eu^{3+} 的掺杂对 MoO_4^{2-} 的发光起到减弱或猝灭的作用。

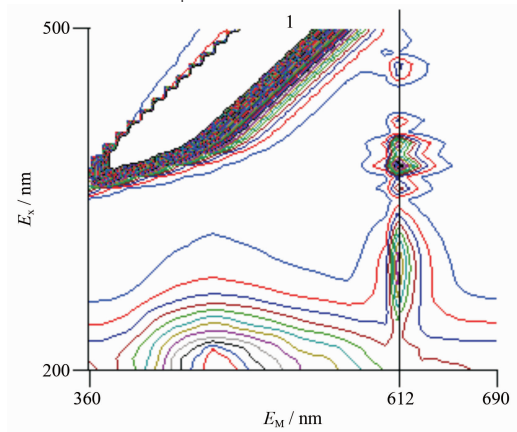


图 3 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的三维荧光光谱图

Fig.3 3D fluorescence spectra patterns of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$

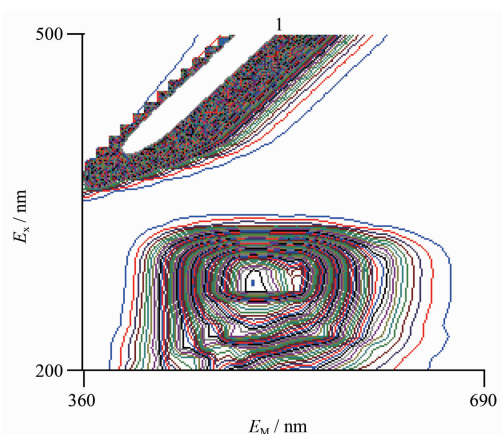


图 4 CaMoO_4 的三维荧光光谱图

Fig.4 3D fluorescence spectra patterns of CaMoO_4

2.4 激发谱图分析

无机发光材料一般在紫外区都存在电荷迁移吸收带(CT), 对于样品 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在 310 nm 处宽的吸收峰(图 5)就是由于在 250~300 nm 处出现的 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移(CT)带重叠于以 290 nm 为中心的宽吸收峰 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ 的电荷迁移带(即 O^{2-} 上的 p 电子跃迁到 Mo^{6+} 的 d 轨道上)而形成的^[1], 另外 MoO_4^{2-} 本身是自激活荧光体, 主要在 488 nm 处呈现出宽且

强的发射峰, 如图 6, 与 Eu^{3+} 在激发光谱中的 465 nm 处的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 跃迁有很大的重叠, 根据文献报道^[7], 重叠越大, 能量传递越强, 另外, 在样品 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶体内存在 p-n 结^[5], 当样品 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 吸收能量后, MoO_4^{2-} 即 n-型区中位于价带的电子受激进入导带, 作为非平衡态的载流子, 将不断地扩散到 p-型区(这种现象为 p-n 结正向注入), 那么, 扩散到 p-型区的电子称为少数载流子。对于样品 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 这种直接带半导体, 在这些少数载流子注入下, 可能与 Eu^{3+} 在 465 nm 处的多数载流子复合, 产生带间的直接复合发光, 因而, 样品 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 不仅比纯 $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ 在 $\lambda_{\text{ex}}=396$ nm 下的发光性能强(见图 7)而且

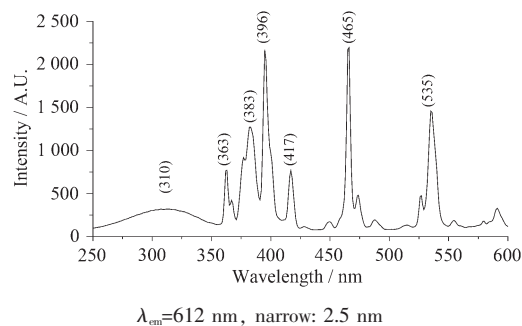


图 5 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的激发谱图

Fig.5 Excitation spectra of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$

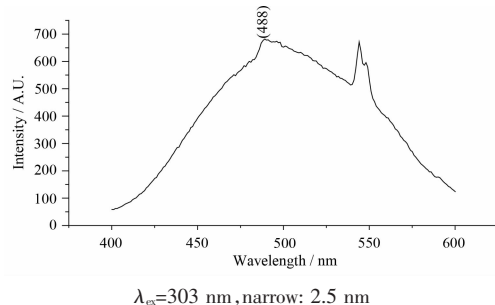


图 6 CaMoO_4 的发射谱图

Fig.6 Emission spectra of CaMoO_4

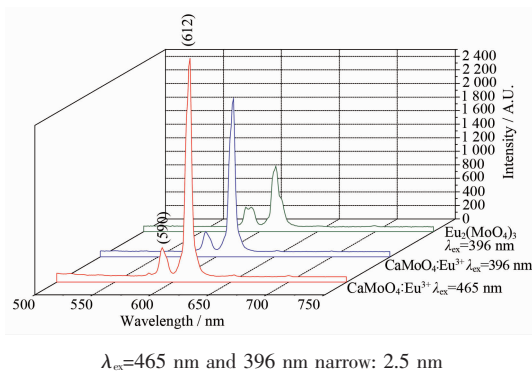


图 7 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的发射谱图

Fig.7 Emission spectra of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

还使 Eu³⁺的最佳发射波长由紫外区 396 nm 转移到可见区 465 nm 处。所以, MoO₄²⁻吸收的能量基本很好的传递给了 Eu³⁺, 使 Eu³⁺的 4f 电子解除了禁戒得到了跃迁, 特别是在可见光区 465 nm 处的跃迁更是得到了很大的加强, 这与三维谱图的结论吻合。各激发峰分别归属于: 363 nm 处为 $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ 跃迁; 383 nm 处为 $^7F_0 \rightarrow ^5L_7, ^5G_2$ 跃迁; 396 nm 处为 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 跃迁; 417 nm 处为 $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ 跃迁; 465 nm 处为 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 跃迁; 535 nm 处为 $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ 跃迁(见图 5)。

2.5 发射谱图分析

在图 7 中的特征吸收峰分别为: (1) 在 590 nm 处为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的磁偶极跃迁, 可以观察到它没有分裂的现象, 说明只存在 Eu³⁺ 1 个发光中心^[8], 符合前面推导的样品 CaMoO₄:Eu³⁺结构。(2) 在 612 nm 处为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的电偶极跃迁, 根据选择定则, 这种 $\Delta l=0$ 的电偶极跃迁原属于禁戒的, 但图 7 中这种跃迁却相对比较强, 这主要是由于 4f 组态与相反对称的组态 *g* 或 *d* 发生混合, 或对称性偏离反演中心, 使原属禁戒的 *f-f* 跃迁变为允许^[9], 而且 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm) 电偶极跃迁强度远大于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (590 nm) 磁偶极跃迁强度, 表明 Eu³⁺在 Eu₂(MoO₄)₃ 的晶格中处于非对称场格位中心^[10], 同样也证明了样品 CaMoO₄:Eu³⁺结构。而且图中在可见光区只有 2 个特征峰, 表明 Eu₂(MoO₄)₃ 的发光相对比较集中, 同样由于 612 nm 处 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁强度远远大于 590 nm 处 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁强度, 因而使得样品 CaMoO₄:Eu³⁺具有很高的色纯度。并且样品 CaMoO₄:Eu³⁺用 $\lambda_{\text{ex}}=465$ nm 激发的发光强度是用 $\lambda_{\text{ex}}=396$ nm 激发的 1.41 倍, 比制备的纯 Eu₂(MoO₄)₃ 发光强度用 $\lambda_{\text{ex}}=396$ nm 激发的提高了 2.14 倍。因此间接证明, 缺陷的 CaMoO₄:Eu³⁺结构可以有效的吸收可见光 465 nm 的能量, 高效率的转化为 Eu³⁺激发所需要的能量 (即 465 nm 处的能量只传递给 Eu³⁺而没有分散给 MoO₄²⁻, 并且自激活荧光体 MoO₄²⁻吸收的能量也相应地传递给 Eu³⁺), 使 Eu³⁺特征发射峰的强度得到了极

大的加强, 说明 CaMoO₄:Eu³⁺是一种高效的发光材料。

3 结 论

样品 CaMoO₄:Eu³⁺中 Eu³⁺取代了 Ca²⁺的位置, 使样品 CaMoO₄:Eu³⁺晶体内产生了 p-n 结, 这种结构不仅可以使 MoO₄²⁻吸收的能量高效的传递给 Eu³⁺, 而且还能使与 MoO₄²⁻在 488 nm 处的发射特征峰部分重叠的 Eu³⁺在 465 nm 处的 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 电子跃迁得到了极大的加强, 改变了 Eu³⁺的最佳激发波长。所以样品 CaMoO₄:Eu³⁺晶体内存在的 p-n 结不但可以极大地增强 Eu³⁺的发光强度同时还改善了 Eu³⁺的发光性质。

参考文献:

- [1] Shionoya Shigeo, Yen William M, et al. *Phosphor Hand-book*. New York: CRC Press, **1998**, 189.
- [2] Neeraj S, Kijina N, Cheetham A K. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **387**(1~3):2~6
- [3] Hu Y S, Zhuang W D, Ye H Q, et al. *Alloys and Comp.*, **2005**, **390**(1~2):226~229
- [4] Hu Y S, Zhuang W D, Ye H Q. *Journal of Rare-Earths*, **2004**, **22**(6):821~824
- [5] XU Xu-Rong(徐叙珩), SU Mian-Zeng(苏勉曾). *Luminescence & Luminescence material* (发光学与发光材料). Beijing: Chemistry Industry Press, **2004**. 139~148
- [6] Liang J K. *Phase Diagrams and Phase Structures*. Beijing: Science Press, **1993**. 406
- [7] SUN Jia-Yue(孙家跃), DU Hai-Yan(杜海燕), HU Wen-Xiang(胡文祥). *Solid-state Luminescence Materials* (固体发光材料). Beijing: Chemistry Industry Press, **2003**.
- [8] Wang F, Fan X P, Wang M Q, et al. *Journal of Luminescence*, **2005**, **114**:281~287
- [9] ZHENG Zi-Qiao(郑子樵), LI Hong-Ying(李红英). *Rare-Earth Function materials* (稀土功能材料). Beijing: Chemistry Industry Press, **2003**.
- [10] Kottaisamy M, Jagannathan R, et al. *Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(9):3205~3209