

## 蓝色荧光材料 $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$ 的制备及光致发光研究

赵芬<sup>1</sup>, 冯文林<sup>1,2</sup>, 杨晓占<sup>1</sup>, 李铁<sup>1</sup>, 刘相志<sup>1</sup>

(1. 重庆理工大学 光电信息学院, 重庆 400054;  
2. 中国科学院国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:** 采用高温固相法成功合成了掺杂钼酸盐的  $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$  蓝色荧光材料。通过 X 射线衍射 (XRD) 和荧光光谱等测试手段对所制备的材料的晶体结构和发光性能进行了表征。研究表明: 实验按照理论化学计算比成功合成了  $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$  的蓝色荧光粉, 该荧光粉为纯相的三斜结构;  $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$  在 395 nm 处有强电子吸收, 且在 440 nm 处可发射高强度蓝光, 其色坐标为 (0.14, 0.09); 此外, 当 Ce 含量为 3 mol% 时, 荧光粉发光强度最佳。

**关键词:** 发光材料; 高温固相法;  $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$

中图分类号: O482.31 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2014)05-1627-03

## Preparation and photoluminescence of blue phosphors $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$

Zhao Fen<sup>1</sup>, Feng Wenlin<sup>1,2</sup>, Yang Xiaozhan<sup>1</sup>, Li Tie<sup>1</sup>, Liu Xiangzhi<sup>1</sup>

(1. School of Optoelectronic Information, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;  
2. International Centre for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:**  $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$  blue phosphors were synthesized by high temperature solid-state method. The phase formation and luminescence properties of  $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$  were analyzed by XRD, PL and CIE. The results show that  $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$  blue phosphors have been successfully prepared by high temperature solid state method according to theoretic ratio, and the synthesized  $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$  has a triclinic structure with pure phase. The phosphors have strong electron absorbability of 395 nm and can emit blue light with high intensity. The CIE of  $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$  blue phosphor is (0.14, 0.09). In addition, when the concentration of Ce is 3 mol%, the luminescent intensity of  $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$  is highest.

**Key words:** luminescence materials; high temperature solid-state method;  $\text{ZnMoO}_4:\text{Ce}^{4+}$

收稿日期: 2013-09-04; 修订日期: 2013-10-03

基金项目: 教育部重点项目(212139); 重庆市科委项目(cstc2011, jjA50015); 大学生科研及创新创业项目

作者简介: 赵芬(1988-), 女, 硕士生, 主要从事光电信息材料与器件方面的研究。Email: 416644511@qq.com

导师简介: 冯文林(1976-), 男, 教授, 博士, 主要从事光电材料与器件方面的研究。Email: wenlinfeng@126.com

## 0 引言

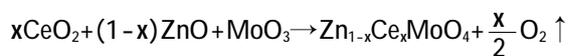
目前,白光 LED 若要取代荧光灯成为新一代室内照明光源,则需要具有更高的流明效率、显色指数,白光发射的色温具有更好的可调节性等。其中实现白光照明的方案之一是“蓝+绿+红”三色光的混合<sup>[1-2]</sup>。因此,为了开发成本低廉、发射光强度更大、化学性质更稳定、形貌规则、高色纯度并能接近紫外和蓝光有效激发的荧光粉材料显得十分重要。而近年研究工作中<sup>[3-6]</sup>,新型光电子材料的不断出现,钨钼酸盐是很经典的无机发光材料之一,钨钼具有相似的结构与性质,是典型的自激活发光材料。选取钼酸盐作为基质,一方面是钼酸盐化学性质稳定,另一方面是它可以经无辐射跃迁将经过紫外激发后的能量有效释放出来。目前,未见有 Ce<sup>4+</sup>掺杂 ZnMoO<sub>4</sub> 的研究。采用高温固相法,成功合成了 ZnMoO<sub>4</sub>:Ce<sup>4+</sup>蓝色荧光材料,并通过 XRD 和光致发光谱对材料的晶体结构和发光性能进行了表征研究。

## 1 实验

### 1.1 ZnMoO<sub>4</sub>:Ce<sup>4+</sup>的合成

用电子天平按 Zn<sub>1-x</sub>MoO<sub>4</sub>:xCe<sup>4+</sup>化学式物质的量比分别称取 CeO<sub>2</sub>(99.99%)、ZnO(A.R.)、MoO<sub>3</sub>(A.R.),然后置于玛瑙研钵体中研磨 1 h,使各原料充分混合。将混合物装入钢玉坩埚中,然后置于高温电阻炉,设置电阻炉的工作程序,将温度设置在 800 °C 对粉末进行煅烧 2 h,随炉冷却后置于玛瑙研钵中充分研磨,得到分散均匀的荧光粉样品。

高温固相法反应方程式:



### 1.2 实验表征

使用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析荧光粉的晶体结构,工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA,扫描速度 8°·mm<sup>-1</sup>,步长 0.02°,扫描范围 10°~70°;利用 RF-5301 型分子荧光光度计测试荧光粉的激发与发射光谱,光源为氙灯,激发和发射狭缝均为 3 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

从制备出的 ZnMoO<sub>4</sub>:Ce<sup>4+</sup>(3 mol%) 样品的 XRD

图谱,与 ZnMoO<sub>4</sub> 的标准卡片(PDF 72-1486)相比(如图 1 所示),两者的图谱基本相符,属于三斜晶系,空间群为 P $\bar{1}$ ,Mo<sup>6+</sup>离子跟周围的 4 个 O<sup>2-</sup>离子配位,Mo<sup>6+</sup>占据三个非等同位置,其最长 Mo-O 键键长为 0.182 nm,最短 Mo-O 键键长为 0.172 nm,因此,Mo<sup>6+</sup>与 O<sup>2-</sup>构成近四面体结构,Zn<sup>2+</sup>离子跟周围的 6 个氧原子配位形成八面体结构<sup>[5-6]</sup>。在 ZnMoO<sub>4</sub>:Ce<sup>4+</sup>体系中,Ce<sup>4+</sup>替代 ZnMoO<sub>4</sub> 晶体中的 Zn<sup>2+</sup>而非 Mo<sup>6+</sup>。这是因为 Ce<sup>4+</sup>(0.97 nm)与 Zn<sup>2+</sup>(0.90 nm)的离子半径相差较小,而与 Mo<sup>6+</sup>(0.41 nm)相差太大<sup>[6-8]</sup>,如果替代 Mo<sup>6+</sup>晶位会使晶体体积发生较大变化,从而改变样品的晶体结构,这与 XRD 实验结果不一致。因此,掺杂 Ce<sup>4+</sup>后的衍射峰相对于 ZnMoO<sub>4</sub> 晶体的衍射峰位置基本吻合一致,表明适量 Ce 元素的掺杂不会破坏荧光粉的晶体结构,仍为单一的三斜晶体结构。

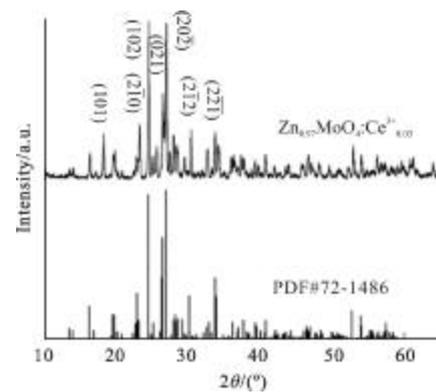


图 1 Zn<sub>0.97</sub>Ce<sub>0.03</sub>MoO<sub>4</sub> 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Zn<sub>0.97</sub>Ce<sub>0.03</sub>MoO<sub>4</sub>

### 2.2 荧光光谱分析

采用高温固相法在 800 °C 制得的 ZnMoO<sub>4</sub>:Ce 荧光粉测试得到的光谱图如图 2 和图 3 所示。图 2 为激发光谱图,监测波长为 440 nm,在 395 nm 处有强烈的电子吸收跃迁。在不掺杂 Ce 时,基质 ZnMoO<sub>4</sub> 的吸收跃迁最弱。掺杂 Ce 后,由图 2 可知,Ce 的掺杂提高了电子吸收跃迁率,当浓度为 3 mol% 时,在 395 nm 处有电子吸收跃迁强于其它峰。实际上,在实验中 Ce<sup>4+</sup>可能取代 2 个 Zn<sup>2+</sup>晶位,在晶格中形成一个 Ce<sup>4+</sup>的深能级中心和一个 Zn<sup>2+</sup>空位中心。这种取代方式导致的缺陷有助于光子能量的吸收,从而加强了荧光粉的发光强度,改善其发光性能。同时,从图 2 可以看出,不同浓度的 Ce 元素的引入对荧光粉的激发光谱峰的位置和峰形几乎没有影响。

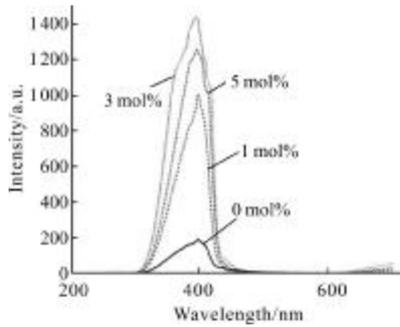


图 2  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_4$  不同浓度时的激发光谱 ( $\lambda_{\text{em}}=440\text{ nm}$ ;  
 $x=0,0.01\text{ mol};0.03\text{ mol};0.05\text{ mol}$ )

Fig.2 Excitation spectra of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_4$  ( $\lambda_{\text{em}}=440\text{ nm}$ ;  
 $x=0,0.01\text{ mol};0.03\text{ mol};0.05\text{ mol}$ )

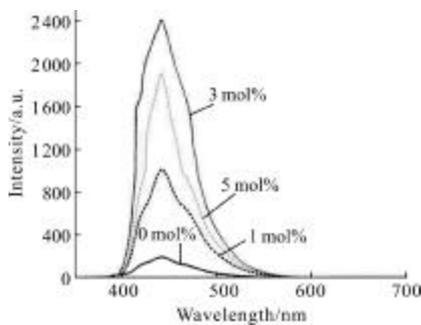


图 3  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_4$  的发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$ ; $x=0,0.01\text{ mol}$ ,  
 $0.03\text{ mol},0.05\text{ mol}$ )

Fig.3 Emission spectra of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_4$  ( $\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$ ; $x=0,0.01\text{ mol}$ ,  
 $0.03\text{ mol},0.05\text{ mol}$ )

图 3 为  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_4$  的发射光谱, 激发波长为 395 nm。由图可知,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_4$  的峰形和峰位置均相同, 主要由 440 nm 的电子跃迁组成。由于  $\text{Ce}^{4+}$  具有  $4f^0$  空壳层电子组态, 在  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_4$  晶体中, 由于  $\text{O}^{2-}$  的  $2p$  轨道向金属离子  $\text{Mo}^{6+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  的  $4d$  分子轨道的杂化, 以及  $\text{Ce}^{4+}$  掺杂导致的空位缺陷等, 使得  $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$  受周围晶格产生的晶体场作用更大, 导致宇称选律定则放宽, 从而使得  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_4$  在 440 nm 的蓝光发射明显优于纯的  $\text{ZnMoO}_4$ , 其发光强度在 3 mol% Ce 掺杂时达到最大。发光色度是表征材料发光特性的一个基本参数。测量结果表明, 样品的色坐标值为 (0.14, 0.09)。

### 3 结论

采用高温固相法, 按理论百分比成功合成了  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_4$  蓝色荧光粉。一定量 Ce 的掺杂并没有

破坏钼酸锌的白钨矿晶相结构, 却可有效提高钼酸锌的电子吸收效率, 增加与紫外光 (395 nm) LED 芯片的匹配性。当 Ce 的掺杂量为 3 mol% 时, 荧光粉发光强度最佳。与纯的钼酸锌发光相比, 掺杂 Ce 的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_4$  的发光强度明显提高, 其色坐标为 (0.14, 0.09), 具有优良的蓝光发射。因此, 采用高温固相法制备的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_4$  蓝色荧光粉, 有望成为紫外激发的蓝光光源材料, 并应用于白光 LED 中, 从而改善 W-LED 的使用性能。

### 参考文献:

- [1] Zhang Yuanyuan, Xia Zhiguo, Wu Weiwei. Luminescence properties and energy transfer of  $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$  [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2012, 33(9): 949-953. (in Chinese)
- [2] Zhang Ying, Zeng Chao, Deng Jiatao, et al. Synthesis and luminescent properties of novel long after luminescence materials  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(4): 1065-1069. (in Chinese)
- [3] Feng W L, Zhao M F, Xue J Y, et al. Photoluminescence properties ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x$ ) $\text{WO}_4$  red synthesized by the coprecipitation/calcination method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 521: 146-149.
- [4] Ju X, Li X, Li W, et al. Luminescence properties of  $\text{ZnMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$  green phosphor prepared via coprecipitation [J]. Materials Letters, 2011, 65: 2642-2644.
- [5] Bian Shasha, Wu Bo, Kong Jian, et al. PPMgLN-based high power OPO pumped by double end pumped Nd:YVO<sub>4</sub> [J]. Infrared and Laser Engineering, 2012, 41(3): 639-642. (in Chinese)
- [6] Jia Yutao, Song Yinglin, Han Wanlei. Up-conversion luminescence of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  nanocrystals with  $\text{Li}^+$  ions enhancement [J]. Infrared and Laser Engineering, 2012, 41(2): 320-324. (in Chinese)
- [7] Reichelt W, Weber T, Soehnel T, et al. Mischkristallbildung im system  $\text{CuMoO}_4-\text{ZnMoO}_4$  [J]. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 2000, 626: 2020-2027.
- [8] Rao G R, Sahu H R. XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of  $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$  solid solutions synthesized by combustion method [J]. Indian Acad Sci (Chem Sci), 2011, 113(5,6): 651-658.