

$\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 材料的制备及其上转换发光性质

张宁子 周瑶伟 于 镇 夏志国*

(北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘 要 采用高温固相法制备了 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉。通过X射线衍射(XRD)和上转换发射光谱对样品进行了相结构和发光性质表征。XRD实验结果表明:合成的样品为面心立方萤石结构(Fm-3m)的 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$ 相。在980 nm红外光激发下, $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉发出分别来自 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的绿光(主峰为548和529 nm)和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的红光(主峰为670 nm)。进一步地,对样品中可能的上转换发光机制进行了讨论。

关键词 上转换;钼酸盐;发光机理

中图分类号:O616; O482.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)10-1140-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.10.160244

上转换发光是一种将长波光转换为短波光的反斯托克斯过程。上转换发光材料在生物、医学诊断、传感器和光伏电池等领域具有广阔的应用前景^[1]。上转换发光材料通常是一类稀土掺杂的固体发光材料,其中稀土离子通常是单掺杂的 Er^{3+} 和 Nd^{3+} 或者共掺杂的 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 等离子对。上转换发光基质材料包括氟化物、卤氧化物、氧化物等,氟化物声子能量低而上转换效率较高,但其化学稳定性和机械强度差,且抗激光损伤阈值低^[2]。而卤氧化物虽然在一些方面弥补了氟化物的缺点,但其对空气中的水分极其敏感,在空气中也存在潮解的问题。因此,寻找具有相对较低声子能量的氧化物体系,探索新型上转换发光材料具有重要的研究意义^[3-4]。

以 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 为代表的钼酸盐体系是一系列重要上转换发光材料基质,其中的Mo元素在 $[\text{MoO}_4]$ 多面体中以+6价存在^[5]。近年来,以 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 为代表的钼酸盐化合物,由于其中Mo的变价特征和大量本征O缺陷的存在,最早是被报道作为一类固体氧化物燃料电池的快离子导体材料^[6]。近年来, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 也被报道作为稀土上转换发光材料的基质。与此同时,具有立方萤石结构(Fm-3m)的 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$ 相与 $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ (Ln为稀土离子)相存在结构相关性,同时也具有Mo的变价特征,也可作为上转换发光材料基质^[7-8]。本文对 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂的 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$ 上转换发光材料的合成及其发光性能进行具体的研究。通过高温固相法合成此类材料,先通过实验确定最佳的助熔剂种类和量,再合成不同 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 掺杂浓度的 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$ 荧光粉。采用X射线粉末衍射仪(XRD)对所获得样品的物相进行了鉴定,测量了样品在980 nm激发下的上转换发射光谱,研究了稀土离子的掺杂浓度对上转换发光的影响,并探讨了可能的上转换发光机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

La_2O_3 (99.9%)、 Er_2O_3 (99.9%)和 Yb_2O_3 (99.9%),购自五矿(北京)稀土研究院有限公司; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)、 NaF (99.9%)、 LiF (99.9%)、 NaCl (99.9%)、 KCl (99.9%)和 H_3BO_3 (99.9%),均购自北京化工厂。

2016-06-13 收稿,2016-07-11 修回,2016-07-12 接受

国家自然科学基金(51572023)和本科生科技创新创业训练项目(15210400)资助项目

通讯联系人:夏志国,教授;Tel/Fax:010-82377955;E-mail:xiazg@ustb.edu.cn;研究方向:稀土发光材料

样品用箱式炉程序控温烧结。样品的物相采用 X'PertPW-3040 型 X 射线粉末衍射仪(荷兰 Philips 公司)进行检测,X 射线发生器采用 CuK α ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$),电压 40 kV,电流 35 mA,扫描范围 15° ~ 70°,扫描速度为 8°/min。上转换发射光谱采用 F-4600 型荧光分光光度计(日本日立公司)进行检测,利用外部功率可调的 LSR980FC-2W 型 980 nm 的半导体激光器(中国宁波远明激光技术有限公司)作为激发光源。

1.2 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 荧光粉的合成

本实验按照合成 1.5 g 目标产物为目标,根据各自的化学计量比 $n(\text{La}):n(\text{Mo}) = 3:2$ 计算各反应物,其中激活剂 Yb₂O₃和Er₂O₃的添加量($y\%$,摩尔分数)也是按照后续实验中的要求进行配比,助熔剂的添加量以原料总量的质量百分比($x\%$)按照后续实验中的要求进行配比。之后,采用电子天平精确称量出所需各反应物的质量。将称量好的各物质放在玛瑙研钵中,充分研磨约 20 min,使其混合均匀。将研磨好的混合物放在坩埚中,在箱式炉中烧结。具体烧结过程为:从室温用 40 min 升温至 350 °C,在 350 °C 保温 3 h,再用 80 min 升温至 800 °C,在 800 °C 保温 5 h,然后随炉自然冷却到室温,得到最终产物 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 荧光粉。对获得的样品进行再次研磨约 5 min,收集样品进行下一步测试与表征。

2 结果与讨论

2.1 不同助熔剂对 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 相结构的影响

在固相反应中使用的助熔剂在高温下会形成一个微熔区,从而有利于反应原料间的充分接触,可以促进烧结,也比较有利于保持晶格的完整性^[9]。图 1 是在不同助熔剂相对于原料总量过量 100% (质量百分比)条件下,得到样品的 X 射线衍射图。不加助熔剂以及用 NaF、LiF、NaCl、KCl 和 H₃BO₃ 5 种助熔剂制备的荧光粉 X 射线衍射图和 PDF 标准卡片 (PDF # 74-1269) 的主要衍射峰 ($2\theta = 27.516^\circ$, 31.878° , 45.705° , 54.18° , 56.802° , 66.627°) 对比发现,未加助熔剂的样品以及添加 NaCl、KCl、H₃BO₃ 这 3 种助熔剂的样品在多个角度范围内均出现杂峰,只有 NaF 和 LiF 作助熔剂时对应得比较好,说明在相同的实验条件下,使用 NaF 和 LiF 助熔剂能制备出纯相的 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 荧光粉。这应该得益于 NaF 和 LiF 助熔剂具有较低的熔点和对钼酸盐良好的溶解性。因此,本文后续研究中重点研究以 NaF 和 LiF 作为助熔剂合成 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 荧光粉的结构与发光性质。

2.2 不同添加比例的 NaF 对 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 相结构和发光性能的影响

图 2 为添加不同比例 NaF 助熔剂所合成 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 荧光粉的 XRD。通过与 PDF 标准卡片对比看出,随着 NaF 比例的增加,杂相峰逐渐消失。当添加 NaF 的比例为 80% 时,样品呈 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈ 纯相,说明助熔剂起到了熔化和熔媒的作用。继续增加 NaF 的比例,又会有杂相峰出现^[10]。这说明添加适量的 NaF 助熔剂可以促使样品在 800 °C 的温度下形成纯的物相。

助熔剂的多少也将会对荧光粉的发光性能产生一定的影响。为此,测定了添加不同比例 NaF 助熔

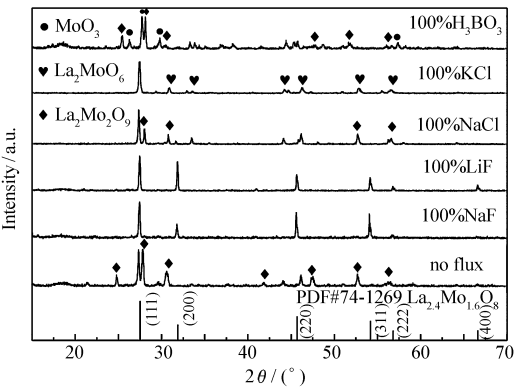


图 1 不加及添加相对于原料总量过量 100% (质量百分比)NaF、LiF、NaCl、KCl 和 H₃BO₃ 助熔剂制备的 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:10% Yb³⁺,2% Er³⁺ 荧光粉 X 射线衍射图(其中百分数代表摩尔分数)样品的 XRD 图谱和 PDF 标准卡片 (PDF#74-1269)

Fig.1 XRD patterns of the La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:10% Yb³⁺, 2% Er³⁺ (the percent represents the molar fraction) samples synthesized without and with addition of 100% (mass percent relative the total mass of raw material) NaF, LiF, NaCl, KCl and H₃BO₃ fluxes and PDF#74-1269

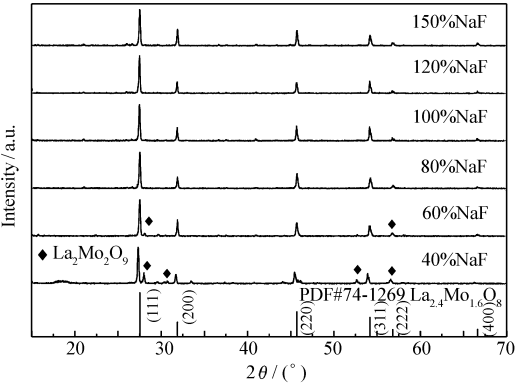


图2 掺杂不同比例 NaF 助熔剂的 $\text{La}_{2.29}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$: 10% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} , $x\text{NaF}$ 样品的 XRD

Fig. 2 XRD patterns of the $\text{La}_{2.29}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$: 10% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} , $x\text{NaF}$ samples doping with different concentration of NaF flux and PDF#74-1269

$x/\%$: mass percent relative the total mass of raw material

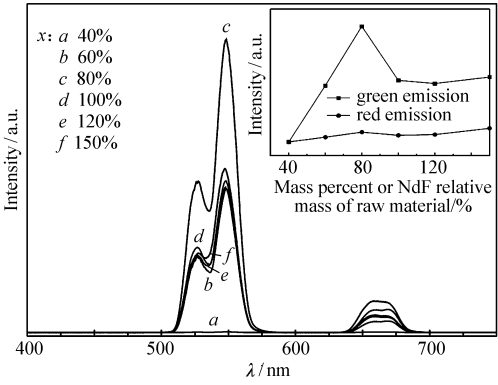


图3 掺杂不同比例 NaF 助熔剂的 $\text{La}_{2.29}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$: 10% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} , $x\text{NaF}$ 样品的上转换发射光谱, 插图中为绿色和红色发射峰强度随 NaF 添加量变化关系

Fig. 3 Upconversion emission spectra of the $\text{La}_{2.29}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$: 10% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} , $x\text{NaF}$ samples with different amounts of NaF flux, and the inset shows the emission intensities of green and red peaks depending on the NaF content

$x/\%$: mass percent relative the total mass of raw material

剂的荧光粉的上转换发射光谱,如图3所示。在 980 nm 近红外激光的激发下,所有样品均产生了 1 个红色和 2 个绿色的强发射,其发光中心分别位于 670、548 和 529 nm,分别对应的是 Er^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁^[11-12],并且发现所有样品的绿色发射强度均比红色发射强度强。其详细的发光机理将在后文讨论。从图3的插图中还可以看出,当 NaF 添加过量比例为 80% 时,荧光粉的绿色发射强度最高。这也从一个侧面证实了纯相结构有助于获得高的发光亮度。

2.3 不同添加比例的 LiF 对 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 相结构和发光性能的影响

本文还进一步研究了不同比例 LiF 助熔剂对材料发光性能的影响。图4给出了添加不同比例 LiF 助熔剂所合成 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 谱图。通过与 PDF 标准卡片对比看出, LiF 的过量比例(质量分数)为 50%、80%、100% 和 120% 时,所得的样品均为 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$ 纯相。但是,随着 LiF 添加量的继续增多,开始有杂峰出现,即当 LiF 的添加量为 150% 和 180% 时,所得荧光粉不是纯相。对比添加不同比例 NaF 所制备 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图谱,我们可以看到,该体系可以固溶更高比例量的助熔剂,而并不影响钼酸盐的物相结构。

本文还测定了添加不同比例 LiF 助熔剂的 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的上转换发射光谱,如图5所示。在 980 nm 近红外激光的激发下,所有样品均产生了 1 个红色和 2 个绿色的强发射,其发光中心分别位于 670、548 和 529 nm,与前面添加 NaF 助熔剂的样品相同。但是,有些样品绿色发光

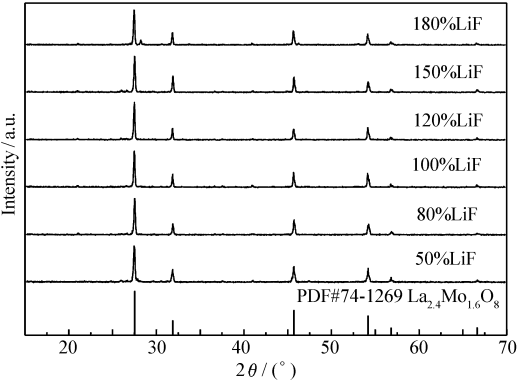


图4 掺杂不同比例 LiF 助熔剂的 $\text{La}_{2.29}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$: 10% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} , $x\text{LiF}$ 样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of the $\text{La}_{2.29}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$: 10% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} , $x\text{LiF}$ samples with different amounts of LiF flux

$x/\%$: mass percent relative the total mass of raw material

强度大于红色发光强度,有些样品则正好相反,同时,由图 5 的插图可见,添加 LiF 助熔剂的 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 荧光粉的绿色发光强度随 LiF 添加量的增加而明显增加,而红光发射强度变化不大。虽然 LiF 比例为 150% 和 180% 时的发光强度最高,但是由于此时荧光粉已经不是纯相,因此发光性能最好的样品应该是 LiF 过量比例为 120% 时的荧光粉。总体来说,在添加不同比例 LiF 助熔剂的 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 荧光粉中,发现随着 LiF 的添加量的增加,样品的发光呈现一种红光逐渐向绿光的过渡,这一现象将在我们的后续工作中展开讨论。本文将重点讨论添加不同比例 NaF 助熔剂的 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 荧光粉的上转换发光性质。

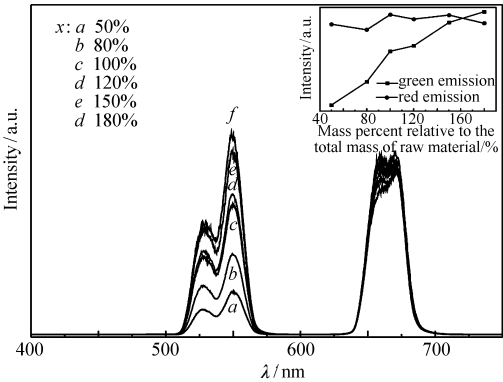


图 5 掺杂不同比例 LiF 助熔剂的 La_{2.29}Mo_{1.6}O₈:10% Yb³⁺,1% Er³⁺,xLiF 样品的上转换发射光谱,插图中为绿色和红色发射峰强度随 LiF 添加量变化关系
Fig. 5 Upconversion emission spectra of the La_{2.29}Mo_{1.6}O₈:10% Yb³⁺,1% Er³⁺,xLiF samples with different amounts of LiF flux, and the inset shows the emission intensities of green and red peaks depending on the LiF content

$x/\%$: mass percent relative the total mass of raw material

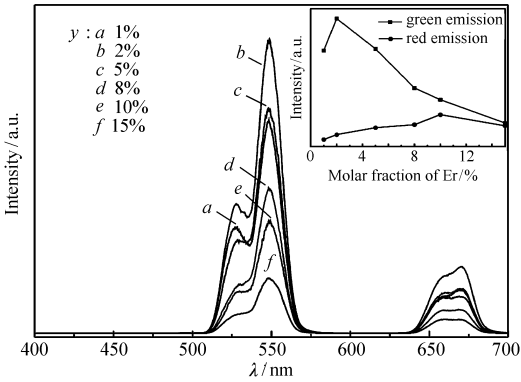


图 6 不同摩尔分数 Er³⁺ 的 La_{2.3-x}Mo_{1.6}O₈:10% Yb³⁺,yEr³⁺,80% NaF 样品的上转换发射光谱,插图中为绿色和红色发射峰强度随 Er³⁺ 含量变化关系

Fig. 6 Upconversion emission spectra of the samples La_{2.3-x}Mo_{1.6}O₈:10% Yb³⁺,yEr³⁺, and the inset shows the emission intensities of green and red peaks depending on the Er³⁺ concentration

$y/\%$: molar fraction

2.4 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 掺杂量对 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 样品上转换发光性能的影响

2.4.1 La_{2.3-x}Mo_{1.6}O₈:10% Yb³⁺,xEr³⁺ 荧光粉的上转换发光 为了研究 Er³⁺ 掺杂浓度对荧光粉上转换发光的影响,固定 NaF 助熔剂的添加量为 80% (质量分数),固定 Yb³⁺ 的掺杂浓度为 10%,在相同条件下测量了不同 Er³⁺ 浓度荧光粉的上转换发射光谱,如图 6 所示。在 980 nm 近红外激光的激发下,从图中可以看出,样品主要产生 1 个红色和 2 个绿色的强发射,其在 670、548 和 529 nm 附近的上转换发射峰,分别对应的是 Er³⁺ 的 ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}、⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}、²H_{11/2}→⁴I_{15/2} 的跃迁^[5]。并且发现,所有样品的绿色发射强度均比红色发射强度强。这与前面不同 NaF 助熔剂添加量实验中得到的结论一致。

图 6 中的插图是红色和绿色上转换积分发射强度随 Er³⁺ 掺杂浓度的变化关系。从该图中可以看出,红色和绿色的发光强度先随着 Er³⁺ 浓度的增加而增加,绿色发光强度最大时 Er³⁺ 的浓度(摩尔分数)为 2%,而红色发光强度最大时 Er³⁺ 的浓度为 10%。然后进一步增加 Er³⁺ 的浓度,发光的强度会减弱,因此该样品发生了浓度淬灭现象^[6]。

2.4.2 La_{2.38-x}Mo_{1.6}O₈:yYb³⁺,2% Er³⁺ 荧光粉的上转换发光 与此同时,本文还固定了 NaF 助熔剂的添加量为 80%,固定 Er³⁺ 的掺杂浓度(摩尔分数)为 2%,在相同的实验条件下测量了不同 Yb³⁺ 浓度荧光粉的上转换发射光谱,如图 7 所示。从图中仍然可以看到,Er³⁺ 的绿色和红色上转换发光,并且所有样品的绿色发光强度均大于红色发光强度。图 7 中的插图是红色和绿色上转换积分发射强度随 Yb³⁺ 掺杂浓度的变化关系。红色和绿色的发光强度先随着 Yb³⁺ 浓度的增加而增加,在 Yb³⁺ 的浓度为 5% 时,红色发光强度和绿色发光强度均达到最大值,此后,发光强度开始减弱。因此,可以确定 La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 荧光粉中稀土离子的最佳掺杂浓度为 5% Yb³⁺ 和 2% Er³⁺。其 XRD 图如图 8 所

示,添加 80% NaF 助熔剂的 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:5\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉仍是纯相。

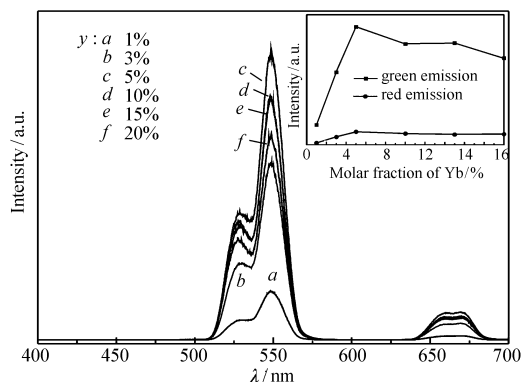


图7 不同 Yb^{3+} 含量的 $\text{La}_{2.38-x}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:y\text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}, 80\% \text{NaF}$ 样品的上转换发射光谱,插图中为绿色和红色发射峰强度随 Yb^{3+} 含量变化关系

Fig. 7 Upconversion emission spectra of the samples $\text{La}_{2.38-x}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:y\text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$, and the inset shows the emission intensities of green and red peaks depending on the Yb^{3+} concentration
y/% : molar fraction

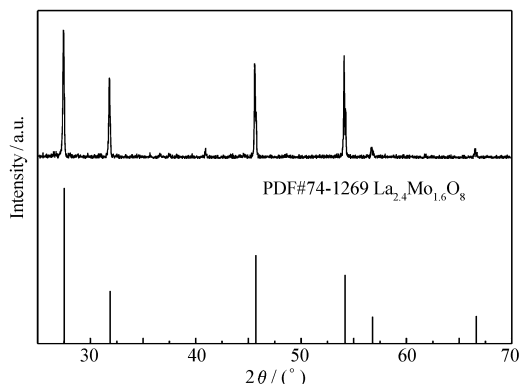
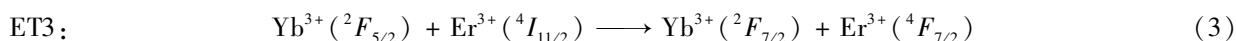
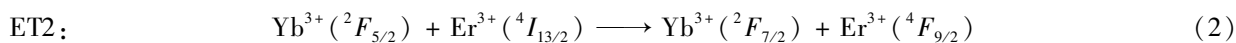
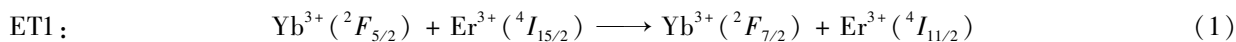


图8 掺杂 80% NaF 助熔剂的样品 $\text{La}_{2.33}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:5\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}, 80\% \text{NaF}$ 的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD pattern of the $\text{La}_{2.33}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:5\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ sample doping with 80% mass fraction of NaF

2.5 上转换发光机理分析

结合本文实验获得的 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的上转换发光光谱,以及前人对于 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂样品的分析,本文给出了如图9所示 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉上转换发光机理^[13]。在这一上转换发光过程中, Yb^{3+} 吸收一个 980 nm 红外激光光子,从 $^2F_{7/2}$ 基态被激发到 $^2F_{5/2}$,然后在返回 $^2F_{7/2}$ 基态的过程中,将能量传递给 Er^{3+} 。 Er^{3+} 首先通过基态吸收(GSA),从 $^4I_{15/2}$ 被激发到 $^4I_{11/2}$ 能级;然后在 $^4I_{11/2}$ 能级的寿命期内,另外有一个光子被 Yb^{3+} 吸收,并将其能量传递给 Er^{3+} ,一部分 $^4I_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 无辐射弛豫到 $^4I_{13/2}$ 能级,再通过激发态吸收被激发到 $^4F_{9/2}$ 能级,从这个能级返回基态能级 $^4I_{15/2}$ 的过程中,可发出 670 nm 的红光。另一部分 $^4I_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 被激发到 $^4F_{7/2}$ 能级,到达 $^4F_{7/2}$ 能级的 Er^{3+} 快速无辐射弛豫到 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级;最后, Er^{3+} 从 $^2H_{11/2}$ 能级辐射跃迁到基态能级 $^4I_{15/2}$,发出 529 nm 的绿光。 $^4S_{3/2}$ 能级的 Er^{3+} 一部分辐射跃迁到基态能级 $^4I_{15/2}$,发出 548 nm 的绿光,另一部分无辐射弛豫到 $^4F_{9/2}$ 能级,发出 670 nm 的红光。能量转移过程可以表示为如下3个阶段:



为了进一步验证 $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉中所涉及到的上转换发光机理,进一步对其发光过程进行了分析。众所周知,上转换发光通常需要多个光子参与,上转换发光过程其实是样品吸收两个及两个以上长波长光子而产生一个短波长光子的发射过程。上转换发光输出的可见光强度与激发功率满足以下关系: $I = aP^n$, 其中, I 表示上转换发光强度, P 表示激发光功率, n 为发射一个可见光子所吸收的激发光光子数, a 为常数^[13-14]。由此可见, $\ln I$ 和 $\ln P$ 呈线性关系。本文选择了浓度优化的质量分数 80% NaF 作为助熔剂的 $\text{La}_{2.33}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:5\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Er}^{3+}$ 荧光粉作为研究对象,图10为该样品的上转换发光强度和激发光功率的双对数曲线,其中直线斜率即为 n 值。对发光中心在 529 和 548 nm 的绿光以及 670 nm 的红光的发光过程进行线性拟合,所得 n 值分别为 1.9450、1.9427、1.8715。因此, $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的红色和绿色发光均为双光子过程。这一点也与图9给出的能级跃迁图一致。

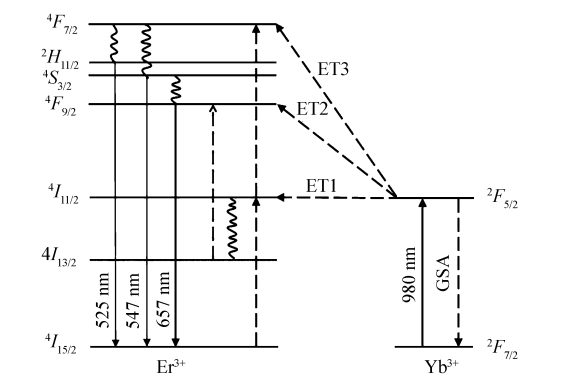


图 9 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 的能级结构及 980 nm 激发下可能发生的跃迁示意图

Fig. 9 Schematic diagram of energy levels of Yb³⁺ and Er³⁺ and possible transitions under 980 nm excitation

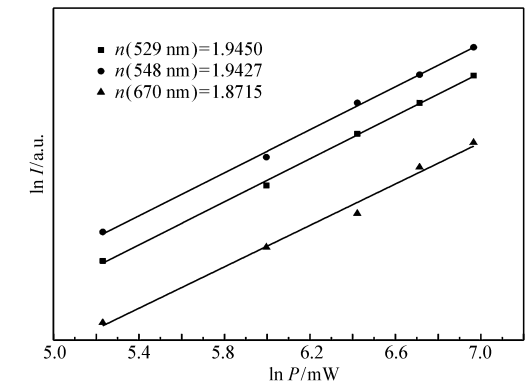


图 10 La_{2.33}Mo_{1.6}O₈:5% Yb³⁺,2% Er³⁺ 样品上转换发光强度与激发光功率之间的双对数曲线

Fig. 10 Ln-ln plot of upconversion emission intensity as a function of the excitation power for the La_{2.33}Mo_{1.6}O₈:5% Yb³⁺,2% Er³⁺ sample

3 结 论

本文研究了一类新型的钼酸盐荧光粉La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺。通过一系列优化实验,确定了添加80% NaF 助熔剂可制备出La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 纯相的荧光粉,并且其发光性能最优。进一步研究了La_{2.4}Mo_{1.6}O₈:Yb³⁺,Er³⁺ 荧光粉中稀土离子的最优掺杂浓度为 5% Yb³⁺ 和 2% Er³⁺。基于La_{2.33}Mo_{1.6}O₈:5% Yb³⁺,2% Er³⁺ 荧光粉的上转换发光机理分析,发现了其上转换发光主要途径是Yb³⁺和Er³⁺之间的能量传递,同时其绿光发射中心 529 和 548 nm,以及红光发射中心 670 nm 的跃迁,均为双光子发光过程,最后给出了此类上转换发光材料的发光机理示意图。

参 考 文 献

[1] Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids[J]. *Chem Rev*,2004,**104**(1):139-174.

[2] PAN Chenglong,LIU Hongli,GUO Yun,et al. Synthesis and Upconversion Luminescent Properties of BaMgF₄:Er³⁺,Yb³⁺ Nanocrystals[J]. *Chinese J Phys*,2014,**63**(15):210-214(in Chinese).
潘成龙,刘红利,郭芸,等. BaMgF₄:Er³⁺,Yb³⁺ 上转换纳米晶的合成及其发光性能研究[J]. *物理学报*,2014,**63**(15):210-214.

[3] Peng C,Yang D M,Li G G,et al. Electrospinning Fabrication and Upconversion Luminescent Properties of CaTiO₃:Er³⁺ Microbelts[J]. *Chinese J Appl Chem*,2012,**29**(12):1438-1446.

[4] DENG Taoli, YAN Shirun, HU Jianguo. Preparation and Up-Conversion Photoluminescence Properties of GdAlO₃:Er³⁺,Yb³⁺ Phosphors[J]. *Acta Phys-Chim Sin*,2014,**30**(4):773-780(in Chinese).
邓陶丽,闫世润,胡建国. GdAlO₃:Er³⁺,Yb³⁺ 荧光粉的制备与上转换发光性能[J]. *物理化学学报*,2014,**30**(4):773-780.

[5] Lim C S. Highly Modulated Structure and Upconversion Photoluminescence Properties of PbGd₂(MoO₄)₄:Er³⁺/Yb³⁺ Phosphors[J]. *Mater Res Bull*,2016,**75**:211-216.

[6] Lacorre P,Goutenoire F,Bohne O,et al. Designing Fast Oxide-Ion Conductors Based on La₂Mo₂O₉[J]. *Nature*,2000,**404**(6780):856-858.

[7] Guzik M,Bieza M,Tomaszewicz E,et al. Nd³⁺ Dopant Influence on the Structural and Spectroscopic Properties of Microcrystalline La₂Mo₂O₉ Molybdate[J]. *Opt Mater*,2015,**41**:21-31.

[8] Chen Y C,Chen T M. Improvement of Conversion Efficiency of Silicon Solar Cells Using Up-conversion Molybdate La₂Mo₂O₉:Yb,R(R = Er,Ho) Phosphors[J]. *J Rare Earth*,2011,**29**(8):723-726.

[9] GUO Linna,WANG Yuhua. Upconversion Luminescence Properties of Y₂SiO₅:Er³⁺,Yb³⁺,Tm³⁺ Synthesized by Co-precipitation Method[J]. *Chinese J Phys*,2011,**60**(2):694-700(in Chinese).
郭琳娜,王育华. 共沉淀法制备 Y₂SiO₅:Er³⁺,Yb³⁺,Tm³⁺ 及其上转换发光性能研究[J]. *物理学报*,2011,**60**(2):694-700.

- [10] WANG Guichao, LI Zhiguang, HE Chunlian, *et al.* Effect of Fluxes Agent on Crystal Structure, Morphology and Luminescent Properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Blue Phosphors[J]. *Chem Intermed*, 2011, (3):40-43 (in Chinese).
王贵超,李志光,何纯莲,等. 不同助熔剂对蓝色荧光粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 晶体结构颗粒形貌及发光性能的影响[J]. *化工中间体*, 2011, (3):40-43.
- [11] LI Liping, GAO Wei, CHEN Xuemei, *et al.* Preparation and Luminescence Properties of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ [J]. *Chinese Rare Earths*, 2012, **33**(2):35-39 (in Chinese).
李丽平,高玮,陈雪梅,等. $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ 材料的制备及其上转换发光性能[J]. *稀土*, 2012, **33**(2):35-39.
- [12] Cheng F R, Xia Z G, Jing X P, *et al.* Li/Ag Ratio Dependent Structure and Upconversion Photoluminescence of $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{Yb}_{0.99}(\text{MoO}_4)_2:0.01\text{Er}^{3+}$ Phosphors[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, **17**(5):3689-3696.
- [13] LI Shuwei, SUN Jiashi, SHI Linlin, *et al.* Influence of Doping Concentration on the Upconversion Luminescence in $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [J]. *Acta Photon Sin*, 2015, **44**(8):133-138 (in Chinese).
李树伟,孙佳石,石琳琳,等. 掺杂浓度对 $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉上转换发光的影响[J]. *光子学报*, 2015, **44**(8):133-138.
- [14] HUA Jingtian, Chen Baojiu, SUN Jiashi, *et al.* Introduction to Up-conversion Luminescence of Rare Earth Doped Materials [J]. *Chinese J Opt*, 2010, **3**(4):301-309 (in Chinese).
花景田,陈宝玖,孙佳石,等. 稀土掺杂材料的上转换发光[J]. *中国光学*, 2010, **3**(4):301-309.

Preparation and Upconversion Luminescence Properties of $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

ZHANG Ningzi, ZHOU Yaowei, YU Zhen, XIA Zhiguo *

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ phosphor was prepared by the hightemperature solid state reaction. The phase structures and luminescence properties of $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ phosphors were examined by X-ray diffraction (XRD) and upconversion emission spectra, respectively. The XRD results show that the final sample is $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8$ phase with a face centered cubic CaF_2 structure. Upon excitation of 980 nm pulsed laser, $\text{La}_{2.4}\text{Mo}_{1.6}\text{O}_8:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ phosphor emitted the green emission lines and the red emission lines, which are originated from the $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transitions of Er^{3+} , respectively. The possible upconversion luminescence mechanism in the sample is further discussed.

Keywords upconversion; molybdenum oxide; luminescence mechanism

Received 2016-06-13; Revised 2016-07-11; Accepted 2016-07-12

Supported by the National Natural Science Foundations of China (No. 51572023), Science and Technology Innovation Training Project of College Student (No. 15210400)

Corresponding author: XIA Zhiguo, professor; Tel/Fax: 010-82377955; E-mail: xiazg@ustb.edu.cn; Research interests: rare earth doped solid luminescence materials