文章编号: 1000-324X(2003)03-0681-05

金红石 TiO_2 基质中 $[MoO_4]^{2-}$ 基团的上转换发光

吴长锋，秦伟平，秦冠仕，赵 丹，张继森

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理重点实验室，长春 130022)

摘 要：在 978nm 激光二极管的激发下，Mo 掺杂的 TiO_2 材料表现出很强的宽带上转换发光，该发光来源于 $[MoO_4]^{2-}$ 基团的激发态 $^3T_1$, $^3T_2$ 能级到基态 $^1A_1$ 能级的电子跃迁. X 射线衍射表明样品为金红石单一相，红外吸收光谱证实了 $[MoO_4]^{2-}$ 的存在. 由光电子能谱推测体系中还含有低价态的 Mo 离子，它们提供了上转换得以进行的中间态. 高温下的氧化还原处理会改变低价 Mo 的数量，从而严重影响样品的发光行为.

关 键 词：上转换；TiO_2；$[MoO_4]^{2-}$

中图分类号：O482 **文献标识码**：A

1 引言

光子上转换技术在固体激光光源、红外探测及三维立体显示等领域都具有重要的应用前景 [1~3], 很多年来一直被研究者所重视. 对于一个发光中心，实现上转换的首要条件是具有多个亚稳的激发态能级. 稀土离子通常具有合适的能级结构，而且由于外层电子的屏蔽，其内在的 f-f 跃迁受晶场的影响较小. 所以，目前有关上转换的绝大部分研究都集中在稀土离子的范围. Güdel 等人开创了过渡族元素上转换发光的研究，在 Mn^{2+} 、Ni^{2+} 、Mo^{3+} 、Re^{4+} 和 Os^{4+} 等离子中发现了很多新现象和新机制 [4~8]. 和稀土不同，过渡族离子的发光来源于裸露的 d 电子，晶场环境和电声子耦合作用更为直接地影响其跃迁性质. 因此过渡离子的上转换发光一般都较弱，甚至有时只能在低温下探测. 但是，这种对环境的敏感性提供了一种人为控制发光的手段，通过外加的磁微扰或氧化还原作用可以改变它们的光物理性质 [9].

TiO_2 具有优良的热学、机械和抗腐蚀性能，可以作为很好的光学基质材料，稀土掺杂 TiO_2 的发光性质已有很多的研究与报道 [10,11]. 我们最近发现，在 978nm 激光二极管的激发下，Mo 掺杂的 TiO_2 材料发出很强的可见光，上转换的实现依赖于高温下的氧化还原处理. 这种新型的 TiO_2:Mo 上转换体系有望在可见光源，或在光电子和光化学器件上得到实际应用.

收稿日期：2002-04-19, **收到修改稿日期**：2002-07-17

基金项目：国家重点基础研究发展规划项目 (G1998061309)

作者简介：吴长锋 (1976-), 男，博士研究生. E-mail: chfwumail@yahoo. com

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 实验

采用高温固相反应制备样品. 所用试剂 TiO_2 为分析纯 (镇江市遵义化工厂生产; 颗粒大小; 2~ 5μm), 金属钼粉纯度为 99.5%(廊坊钨钼材料厂生产; 粒度: 120~160 目). 按摩尔比 $97TiO_2$:3Mo 称取原料, 研磨均匀, 在 1000°C 氧化气氛下灼烧 3h, 冷却至室温. 把样品压碎, 装入一小坩埚, 外套一大坩埚, 两个坩埚中间装入活性炭, 在 700°C 下对样品进行还原退火 1h, 再次冷却即制得样品. 用转靶 X 射线衍射仪 (D/max-YA) 对样品进行结构分析, 用 Bio-Rad 傅立叶变换红外光谱仪通过 KBr 压片法测量了红外吸收光谱. 为了确定钼在样品中的价态, 通过 VG Escalab MK Ⅱ型电子能谱仪测量了钼离子的 X 射线光电子能谱. 用中科院北京半导体研究所生产的 978nm 激光二极管作为激发源, Hitachi F-4500 荧光光谱仪记录了样品的上转换发光光谱. 所有的测试工作都是在室温下进行的.

3 结果和讨论

3.1 TiO_2:Mo的组成和结构

TiO_2 具有金红石、锐钛矿和板钛矿三种结构, 少量 Mo 的掺杂不会改变 TiO_2 的晶格类型. X 射线衍射分析表明制备的样品为金红石单一相, 如图 1 所示. 为了确定发光是由于

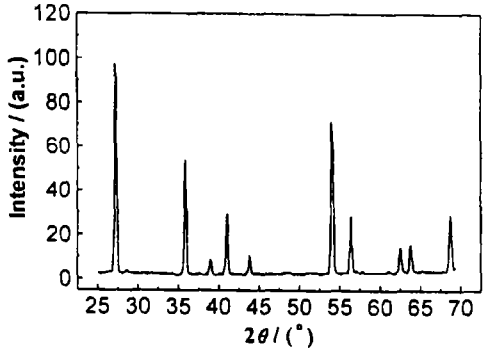


图 1 TiO_2:Mo 的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of TiO_2:Mo

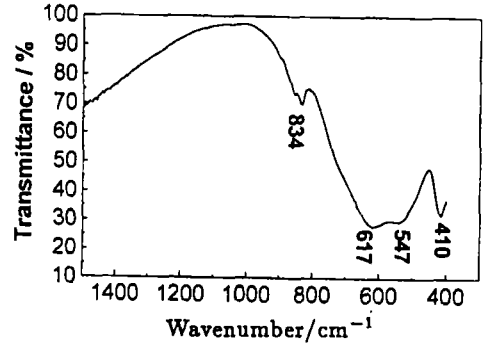


图 2 TiO_2:Mo 的红外吸收光谱

Fig. 2 Infrared absorption spectrum of TiO_2:Mo

Mo 的掺杂而引起, 我们对未掺杂的样品进行同样的处理和测试, 没有观察到发光现象, 说明发光并不是来源于基质本身. 为了进一步确认发光的来源, 首先需要确定 Mo 离子在 TiO_2 基质中的存在状态. 通过红外吸收光谱可以发现与 Mo 离子有关的振动结构. 研究表明: 溶液中的 $[MoO_4]^{2-}$ 基团具有四个基本振动频率, 分别为 $894cm^{-1}(\nu_1(A_1))$, $318cm^{-1}1(\nu_2(E))$, $833cm^{-1}(\nu_3(F_2))$ 和 $407cm^{-1}(\nu_4(F_2))$[12]. 在一些固体钼酸盐化合物中, $[MoO_4]^{2-}$ 基团形成独立的四面体结构, 它们的伸缩振动和弯曲振动模式分别位于 750~1000cm^{-1} 和 250~430cm^{-1} 的范围. 在 Mo 离子形成六次配位的化合物中, 典型的振动光谱特征是在 500~750cm^{-1} 范围内出现一个新带, 它与桥氧键的振动有关[13]. 图 2 是 TiO_2:Mo 样品的红外吸收光谱. 图中在 834 和 410cm^{-1} 处出现了两个比较尖锐的谱峰, 分别归属于 $[MoO_4]^{2-}$ 基团的 ν_3 和 ν_4 振动. 在 TiO_2 中 $[MoO_4]^{2-}$ 基团的吸收谱峰不同于在固体钼酸盐化合物中的带状光谱结构,

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

直观的解释是 $[MoO_4]^{2-}$ 基团均匀分散在基质中，与分散在溶液中非常相似，因此具有较为单一的振动频率. 在 500~700cm^{-1} 波数范围的吸收带可能与六次配位的 Mo 离子有关，或来源于其它的 Mo-O 配位体.

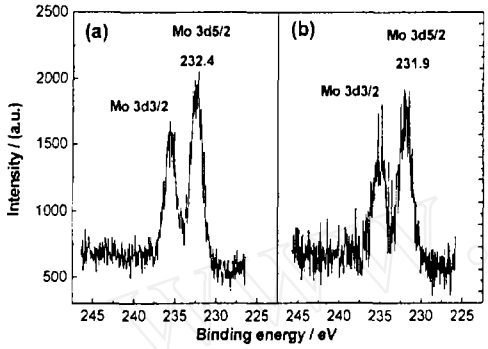


图 3 TiO_2 基质中 Mo 离子的 X 射线光电子光谱

Fig. 3 X-ray photoelectron spectrum of Mo ions in TiO_2 host

(a) Before annealing; (b) After annealing

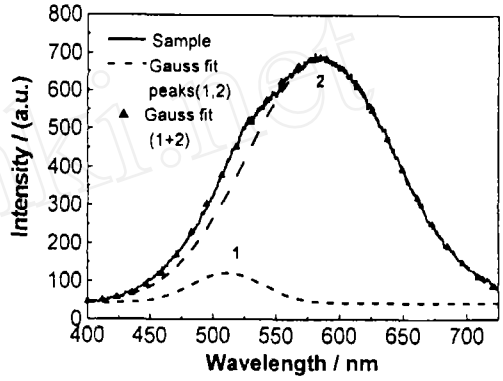


图 4 TiO_2:Mo 的上转换发光光谱 (λ_{ex}=978nm)

Fig. 4 Upconversion luminescence spectrum of TiO_2:Mo under 978nm excitation

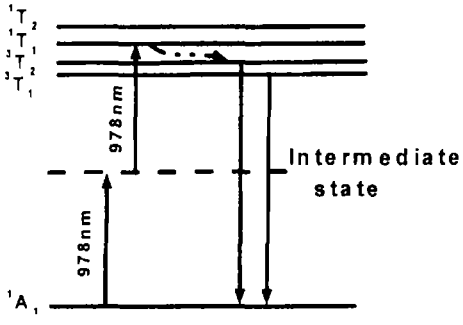


图 5 TiO_2:Mo 的上转换过程示意图

Fig. 5 Upconversion mechanism of TiO_2:Mo

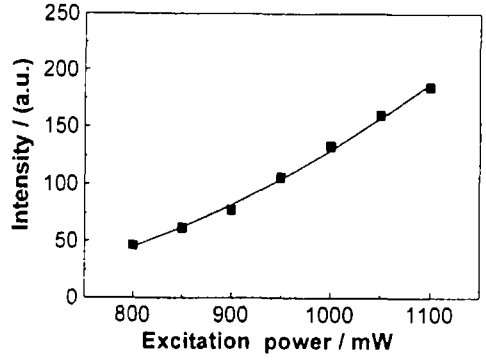


图 6 585nm 的上转换发光强度与激发功率的关系

Fig. 6 Upconversion intensity at 585nm as a function of excitation power

在样品制备中提到，高温下的还原退火对实现上转换是一个必要条件. 可以肯定 $[MoO_4]^{2-}$ 基团在退火之前已经形成，红外吸收光谱证实在退火后的样品中依然存在. Mo 离子的光电子能谱示于图 3, (a) 未退火的样品，(b) 退火后的样品. 测量得到 Mo($3d_{5/2}$) 电子的结合能分别为 232.4 和 231.9eV. Swartz[14] 等人研究发现：在一系列钼的化合物中，Mo($3d_{3/2}-3d_{5/2}$) 的电子结合能和其氧化态间呈线性关系；在 MoO_3 和 MoO_2 中，Mo 的化合价分别为 +6 和 +4 价，相应的电子结合能 (Mo($3d_{5/2}$)) 分别为 232.5 和 230.9eV. 与我们测量的结果相比较，可以看出在未退火的样品中 Mo 主要以 +6 价存在. 退火样品中的电子结合能与任意单一价态的 Mo 离子都不符合，说明 Mo 存在着多种价态，即在退火之后的样品中，除 $[MoO_4]^{2-}$ 基团之外，还存在低价态的 Mo 离子. 低价态的 Mo 离子对上转换发光的实现起着至关重要的作用.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3.2 TiO_2:Mo的上转换发光性质

在一些钼酸盐化合物中，$[MoO_4]^{2-}$ 配位体通常可以作为发光中心[15]. Kebabcioglu[16]等人用扩展的 Hückel 方法计算了自由 $[MoO_4]^{2-}$ 基团的分子轨道能级. $[MoO_4]^{2-}$ 基团具有闭壳层组态，其基态能级为 $^1A_1$，电子吸收能量从 t_1 轨道跃迁到 2e 轨道，由群论得到四个激发态能级分别为 $^3T_1$, $^3T_2$, $^1T_1$ 和 $^1T_2$[17]. 在 978nm 激光二极管的激发下，TiO_2:Mo 发出非常强的可见光，其上转换发光光谱示于图 4. 样品的宽带发射几乎覆盖了整个可见光的范围，光谱的线型和位置与 $[MoO_4]^{2-}$ 基团的发光特征非常相似. 采用 Gauss 拟合，光谱可以很好地分解为两个发光峰，峰值位置分别位于 510 和 585nm. 相应地，它们分别被归结为 $[MoO_4]^{2-}$ 基团的 $^3T_1$, $^3T_2$ 能级到 $^1A_1$ 能级的电子跃迁. 然而，在 $[MoO_4]^{2-}$ 自身的能级结构中，基态 $^1A_1$ 能级到第一激发态 $^3T_1$ 能级之间没有其它的能级存在，因此用 978nm 激发样品，观察到可见发光是难以理解的. 一个需要注意的现象是，对还原退火之后的样品，在氧化环境中进行高温处理，发光消失，再经过第二次还原退火，发光重新出现. 这说明还原处理产生的低价态 Mo 离子对实现上转换是至关重要的. 我们认为，这些低价态的 Mo 离子形成了上转换所依赖的中间态能级，基态 $^1A_1$ 能级的电子吸收一个 978nm 光子，跃迁到中间态能级，再吸收一个 978nm 光子，跃迁到 $[MoO_4]^{2-}$ 基团激发态能级，然后向基态能级辐射跃迁产生发光，整个上转换发光过程如图 5 所示. Ryba-Romanowski 等人[18] 应用类似的模型处理了 YVO_4 晶体的反斯托克斯发光. 多光子过程的上转换发光强度与激发功率之间呈幂函数关系. 图 6 给出了 585nm 的发光强度 I 与激发功率 P 的关系，散点为实验数据，用 $I \propto P^n$ 的关系式拟合实验点得到的 n 为 1.94, 表明 TiO_2:Mo 体系的上转换发光为两光子过程.

4 结论

发现了一种新的上转换发光体系 TiO_2:Mo. 利用 X 射线衍射、红外吸收光谱和光电子能谱等手段对样品的结构和组分进行了表征. 在 978nm 激光二极管的激发下，样品的宽带发光覆盖了几乎整个可见区域，该发光来源于 $[MoO_4]^{2-}$ 基团的激发态 $^3T_1$, $^3T_2$ 能级到基态 $^1A_1$ 能级的电子跃迁. 低价态的 Mo 离子构成了上转换所依赖的中间态，高温下的氧化还原处理会改变低价 Mo 离子数量，从而严重影响样品的发光行为.

参考文献

[1] Sandrock T, Scheife H, Heumann E, *et al. Opt. Lett.*, 1997, **22:** 808–810.

[2] Dowing E, Hesselink L, Ralston J, *et al. Science,* 1996, **273:** 1185–1189.

[3] Chivian J S, Case W E, Eden D D. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **35:** 124–126.

[4] Valiente R, Wenger O S, Güdel H U. *Phys. Rev. B.*, 2001, **63:** 165102-1165111.

[5] Oetliker U, Riley M J, May P S, *et al. Coord. Chem. Rev.*, 1991, **111:** 125–130.

[6] Gamelin D R, Güdel H U. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120:** 12143–12144.

[7] Gamelin D R, Güdel H U. *Inorg. Chem.*, 1999, **38:** 5154–5164.

[8] Wermuth M, Güdel H U. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114:** 1393–1401.

[9] Gamelin D R, Güdel H U. *J. Phys. Chem.*, 2000, **104:** 10222–10234.

[10] Conde-Gallardo A, Garcia-Rocha M, Hernandez-Calderon I, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78:**

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3436–3438.
[11] Ting Chu-Chi, Chen San-Yuan, Hsieh Wen-Feng, *et al. J. Appl. Phys.*, 2001, **90:** 5564–5594.
[12] Busey R H, Kellar O L. *J. Chem. Phys.*, 1964, **41:** 215–225.
[13] Maczka M. *J. Sol. Stat. Chem.*, 1997, **129:** 287–297.
[14] Swartz W E Jr, Hercules D M. *Anal. Chem.*, 197, **143:** 1774–1779.
[15] Bohm M, Borisevich A E, Drobychev G Y, *et al. Phys. Stat. Sol.*, (a), 1998, **167:** 243–252.
[16] Kebabcioglu R, Müller A. *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **8:** 59.
[17] Grasser R, Scharmann A, Strack K R. *J. Lumin.*, 1982, **27:** 263–272.
[18] Ryba-Romanowski W, Golab S, Solarz P, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80:** 1183–1185.

Near-Infrared-to-Visible Photon Upconversion of $[MoO_4]^{2-}$ Complexes Doped in Rutile Titania

WU Chang-Feng, QIN Wei-Ping, QIN Guan-Shi, ZHAO Dan, ZhANG Ji-Sen

(Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Mo-doped titania excited by a 978nm diode laser exhibits a visible broadband emission which can be controlled by high-temperature chemical redox. The luminescence has been assigned to the transitions from the excited states $^3T_1$, $^3T_2$ to the ground state $^1A_1$ of the $[MoO_4]^{2-}$ radicle. FTIR spectrum confirms the presence of the $[MoO_4]^{2-}$complexes, while XPS measurement suggests the concurrent existence of lower valent Mo species. The intermediate states available for upconversion are supposed to be related to the lower valent Mo species through which the external chemical redox modifies the luminescence.

Key words upconversion; TiO_2; $[MoO_4]^{2-}$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net