

文章编号: 1000-324X(2007)05-0803-04

溶胶 - 冷冻法制备纳米 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 发光材料

刘桂霞¹, 王进贤¹, 董相廷¹, 洪广言²

(1. 长春理工大学 化学与环境工程学院, 长春 130022; 2. 中国科学院 长春应用化学研究所; 长春 130022)

摘要: 采用溶胶 - 冷冻法合成了粒径为 20nm 左右的近似于球形的 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 发光材料. XRD 和 FTIR 分析表明: 所合成的前驱体样品为带有结晶水的晶态氢氧化物, 经过热处理后得到了立方相的 Gd_2O_3 . 荧光光谱测试表明: 所合成的样品具有良好的 Eu^{3+} 特征红光发射, Gd^{3+} 到 Eu^{3+} 之间具有有效的能量传递过程. 随着灼烧温度的升高, 发射峰和激发峰的强度有所增强, 荧光寿命变长, 这是由于热处理温度升高, 晶体生长变好, 表面缺陷减少, 使表面的猝灭中心减少, 从而提高了荧光强度和荧光寿命.

关键词: 溶胶 - 冷冻法; $Gd_2O_3:Eu^{3+}$; 发光材料; 发光性能

中图分类号: O614 **文献标识码:** A

$Gd_2O_3:Eu^{3+}$ Luminescent Nano-materials Prepared by Sol-lyophilization Method

LIU Gui-Xia¹, WANG Jin-Xian¹, DONG Xiang-Ting¹, HONG Guang-Yan²

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ luminescent materials with spherical shape and the size of 20nm were synthesized by a sol-lyophilization method. The XRD patterns and FTIR spectra show that the precursor samples are hydroxide crystals, and the calcined samples are cubic Gd_2O_3 . The PL spectra show that the calcined samples emit Eu^{3+} character red light, and there is efficient energy transition from Gd^{3+} to Eu^{3+} . With the increasing of calcining temperatures, the intensity of emission and excitation increases and the lifetime becomes longer due to the crystal growing better, and the surface defects are decreased, then the quenching center is also decreased.

Key words: sol-lyophilization method; $Gd_2O_3:Eu^{3+}$; luminescent materials; luminescent properties

1 引言

$Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 以其高效优质的发光性能, 成为目前高清晰度电视、投影电视、平板显示、绿色照明工程等所需的优良的发光材料^[1-3], 加之 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 之间有效的能量传递, 使 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 无论从基础研究还是实际应用都具有重要的研究意义. 近年来, 由于纳米科技的发展, 以及纳米材料所具有的特异的光学性质^[4,5], 纳米发光材料引起了越来越多的科研工作者的关注. 纳米级的 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 发光材料的合成方法主要有: 燃烧法^[6]、配合物前驱体热分解法^[7,8]、超声化学法^[9], 均相沉淀法

等^[10,11], 这些方法各具特色. 溶胶 - 冷冻法作为合成纳米材料的一种简单方法, 其合成的纳米材料粒径小, 因为将形成的溶胶粒子经过冷冻过程, 可以达到控制粒子生长的作用, 从而控制纳米材料的粒径. 本工作采用简单的溶胶 - 冷冻法制备了纳米级 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光材料, 并对其结构以及发光性能进行了表征.

2 实验部分

2.1 纳米 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 发光材料的制备

取一定量的氧化钆 (99.99%) 和氧化铕 (99.99%)

收稿日期: 2006-09-15, 收到修改稿日期: 2006-11-13

基金项目: 国家自然科学基金 (40675083)

作者简介: 刘桂霞 (1974-), 女, 博士, 副教授. E-mail: liuguixia22@yahoo.com.cn

加入 1:1(V/V) 的硝酸溶液使其完全溶解, 缓慢蒸发除去多余的硝酸, 待冷却到室温, 加入去离子水, 配成浓度分别为 0.05 和 0.01 mol·L⁻¹ 的硝酸钆和硝酸铈溶液, 备用. 将上述配制好的硝酸钆和硝酸铈溶液按 Eu/Gd=5at% 的比例混合, 混合溶液的 pH<2, 加入 NH₄OH(2 mol·L⁻¹) 溶液调节 pH>10, 在搅拌的条件下, 得到胶状沉淀, 离心分离, 沉淀物加入稀硝酸进行胶溶, 超声分散得到溶胶, 再进行离心分离, 于 -10°C 冷冻后真空干燥 24h, 得到前驱体样品, 于 700 和 800°C 下灼烧得到粉末样品.

2.2 测试方法

采用美国 TA 公司的 SDT-2960 型热分析仪进行热重和差热分析, 升温速率 10°C·min⁻¹, 空气气氛. 采用 Perkin-Elmer 580B 型傅立叶变换红外光谱仪测试样品的红外光谱, 采用 KBr 压片技术制样. 采用日本理学 RIGAKU/D-max 2500 型 X 射线衍射仪测试样品的晶型结构, 采用 Cu 靶 K_{α1} 辐射线 (λ=0.15406nm). 采用日本 JEOL 公司的 JEM-2010 型透射电镜 (TEM) 观察粒子的形貌和大小. 采用日本 HITACHI 公司的 F-4500 型荧光光谱仪对样品的发光性能进行测试, 测量范围为 200~800nm, 扫描速率为 1200nm/min, 步长为 0.2nm, 采用 Xe 灯做激发源.

3 结果和讨论

3.1 热分析

图 1 是前驱体样品的热重-差热 (TG-DTA) 曲线. 由图可见, 在热重曲线上有三个失重平台, 对应差热曲线有三个吸热峰. 第一个失重平台位于 20~250°C 之间, 失重率为 9.9%, 对应差热曲线上的吸热峰在 70°C 附近, 认为是表面吸附水的脱除. 第二个失重平台位于 250~450°C 之间, 失重率为 10.4%, 对应吸热峰在 358°C 附近, 认为是结构水的脱除所致. 第三个失重平台位于 450~550°C 之间, 失重率为 14.3%, 对应吸热峰在 526°C 附近, 认为是氢氧化物脱水生成氧化物的过程. 700°C 之后样品基本趋于恒重, 没有明显的热效应出现, 说明已经完全转变为氧化物.

3.2 红外光谱 (FTIR) 分析

图 2 是前驱体样品和经过 800°C 灼烧之后样品的红外光谱图. 由图可见, 前驱体样品 a 在 3540cm⁻¹ 处和 1362cm⁻¹ 处出现的两个吸收峰为水分子以及 -OH 的伸缩振动峰和弯曲振动峰. 1643cm⁻¹ 处的吸收峰为杂质 NO₃²⁻ 的振动峰, 来源于反应物硝酸盐. 在 612cm⁻¹ 处为 Gd-OH 键振动峰, 说明前驱体中有 Gd(OH)₃, 并且表面带有大量的水分子. 经过

灼烧之后的样品 b, 在 1511cm⁻¹ 处和 1397cm⁻¹ 处出现的两个吸收峰为 CO₃²⁻ 的振动峰, 3554cm⁻¹ 处仍有少量水分子的振动吸收峰, 是由于在用 KBr 压片制样过程中以及在空气中吸收水分和 CO₂ 所致. 在 535cm⁻¹ 处为 Gd-O 键振动峰, 说明经过灼烧之后样品为 Gd₂O₃.

3.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

为了确定所制备的样品的物相结构, 对前驱体样品和经过 800°C 灼烧之后样品进行了 XRD 测试. 由图 3 的 XRD 谱图可见, 前驱体样品出现了尖锐的晶态物质的衍射峰, 但是在 JCPDS 卡片中, 并没有查到与之相对应的晶型, 根据 FTIR 的分析结果, 我们认为这可能是带有结晶水的氢氧化物, 说明经过冷冻干燥的过程后, 无定型的氢氧化物得到了晶化. 根据 Scherrer 公式, $D = K\lambda/B\cos\theta$, 估算前驱体样品的粒径为 17nm. 而经过灼烧之后样品的谱图与标准卡片 JCPDS(12-0797) 相一致, 为立方晶系的 Gd₂O₃, 晶体发育良好, 图中给出了主要衍射峰对应的晶面指数. 根据 Scherrer 公式计算

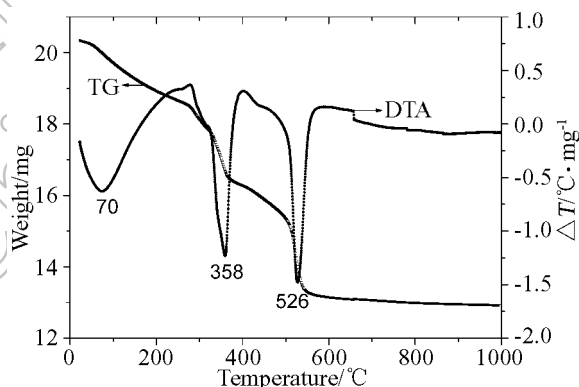


图 1 前驱体样品的热分析曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of the precursor

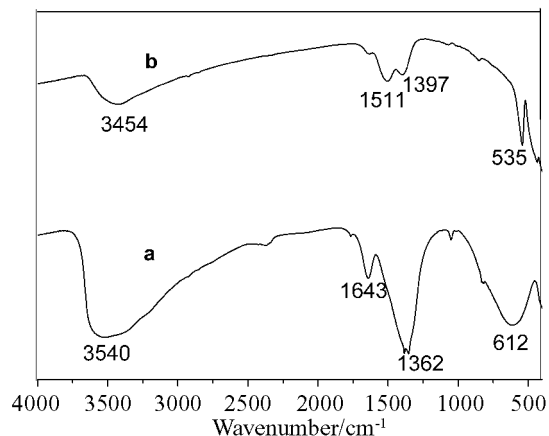


图 2 前驱体样品 a 和经过 800°C 灼烧后样品 b 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of the precursor a and the sample b calcined at 800°C

的样品的粒径为 23nm, 说明样品经过灼烧处理后, 粒径增大.

3.4 透射电镜 (TEM) 分析

为了研究所合成样品的大小和形貌, 进行了透射电镜分析. 由图 4 的电镜照片可见, 经过 $800^{\circ}C$ 灼烧的样品近似为球形, 粒度大小较均匀, 为 20nm 左右. 与 XRD 估算结果基本一致. 内部的电子衍射斑点表明合成的样品为晶体结构.

3.5 荧光光谱 (PL) 分析

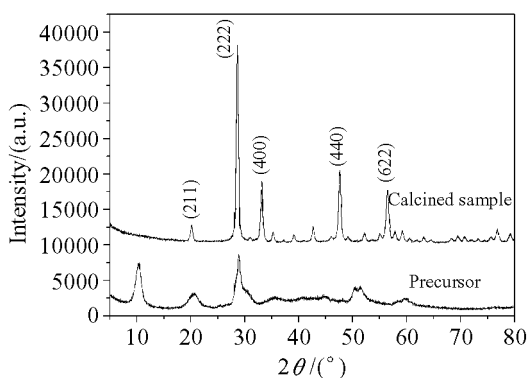


图 3 前驱体样品和经过 $800^{\circ}C$ 灼烧后样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the precuresor and the sample calcined at $800^{\circ}C$

图 5 和 6 是经过不同温度灼烧的样品的激发光谱和发射光谱, 激发光谱的监测波长为 610nm, 发射光谱的激发波长为 250nm. 从图 5 的激发光谱中可见, 不同温度灼烧之后样品的激发光谱的谱峰位置没有明显的改变, 只是温度升高, 谱峰强度增强. 因为随着温度的升高, 晶体发育完全, 表面缺陷减少, 从而使其发光材料的亮度提高. 在激发光谱中, 均出现了位于 232nm 处的 Gd_2O_3 的基质吸收峰, 位于 253nm 处的 $Eu^{3+}-O^{2-}$ 的电荷迁移带,

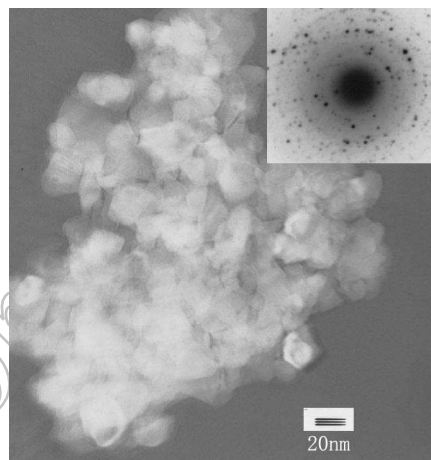


图 4 经过 $800^{\circ}C$ 灼烧后样品的 TEM 照片

Fig. 4 TEM image of the sample calcined at $800^{\circ}C$. The inset is the SAED pattern

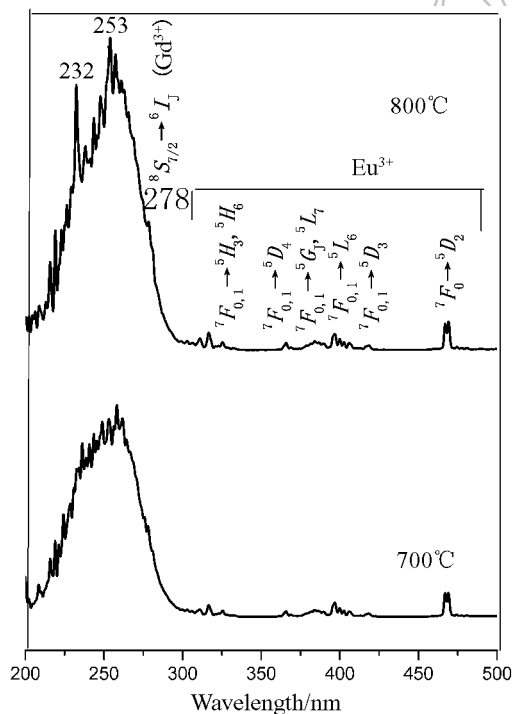


图 5 经过不同温度灼烧后样品的激发光谱

Fig. 5 Excitation spectra of the sample calcined at different temperatures

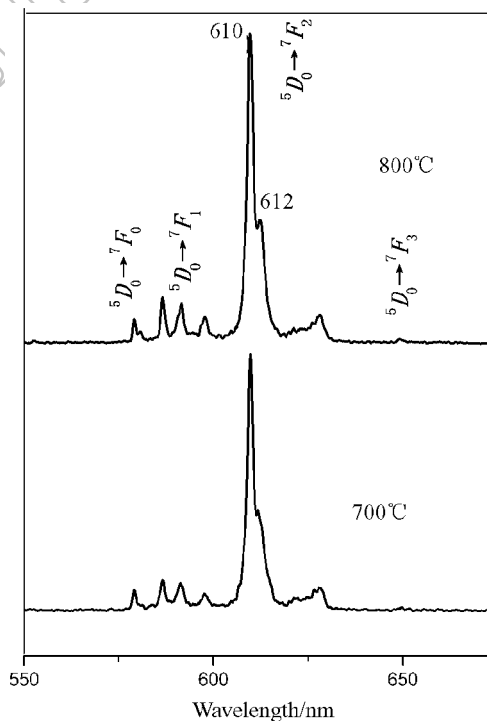


图 6 经过不同温度灼烧后样品的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of the sample calcined at different temperatures

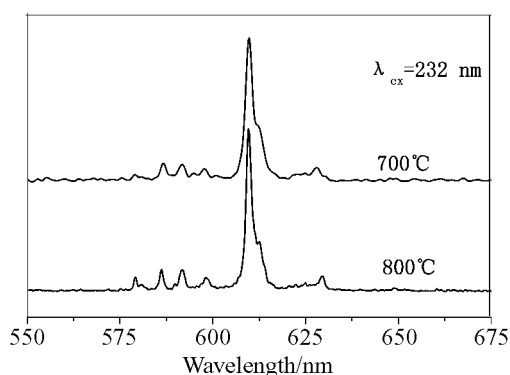


图 7 经过不同温度灼烧样品的发射光谱 (激发波长为 232nm)

Fig. 7 Emission spectra of the sample calcined at different temperatures ($\lambda_{em}=232\text{nm}$)

位于 278nm 处的 Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ 跃迁, 以及位于 300~500nm 之间的 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁. 在样品的发射光谱中, 同样发射峰的位置没有改变, 只是强度随着热处理温度的升高而增强. 发射光谱中出现了 Eu^{3+} 的特征红光发射, 位于 610nm 处的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁为最强发射峰, 说明 Eu^{3+} 位于 Gd_2O_3 基质中低对称性没有反演中心的格位上. 同样还出现了其他 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (579nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (586、590、596nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612、627nm) 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (650nm) 的发射峰, 说明合成的样品具有良好的红光发射性能.

为了研究 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光材料中 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 之间的能量传递问题, 测试了不同温度灼烧后的样品在 232nm 做激发波长下的发射光谱, 由图 7 中不同温度下均观察到了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 的特征发射, 说明 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光材料中存在着 Gd^{3+} 到 Eu^{3+} 的有效的能量传递过程.

图 8 给出了不同热处理温度下得到的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品中 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610nm) 跃迁的荧光寿命, 采用的激发波长为 250nm. 由图可见, 两个样品的荧光衰减曲线均可用单指数 $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ (τ 是荧光寿命) 来拟合. 经过拟合之后, 700 和 800°C 灼烧的样品的 Eu^{3+} 的荧光寿命分别为 1.17 和 1.38ms. 随着热处理温度的升高, 荧光寿命有所增加. 因为根据公式: $\tau = (\gamma_r + \gamma_{nr})^{-1}$, 荧光寿命主要与辐射跃迁过程和非辐射跃迁过程有关. 热处理温度低时, 样品的晶体生长不完全, 表面缺陷较多, 这些缺陷起到猝灭中心的作用, 稀土离子会将激发能很快地传递到这些猝灭中心,

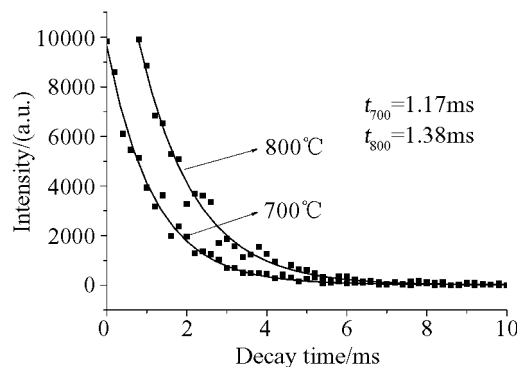


图 8 不同温度灼烧的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品中的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610nm) 跃迁的荧光寿命

Fig. 8 Lifetime of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610nm) of the as-prepared $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ samples calcined at different temperatures

导致增加了非辐射跃迁过程, 使荧光寿命降低.

4 结论

采用溶胶-冷冻法合成了粒径为 20nm 左右的近似于球形的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光材料. 所合成的先驱体样品为晶态物质, 经过热处理后得到了立方相的 Gd_2O_3 . 所合成的样品具有良好的 Eu^{3+} 的特征红光发射, Gd^{3+} 到 Eu^{3+} 之间具有有效的能量传递. 随着灼烧温度的升高, 发射峰和激发峰强度有所增强, 荧光寿命变长.

参考文献

- [1] Brill A, Wanmaler W L. *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111** (12): 1363-1368.
- [2] 谢平波, 张慰萍, 尹民. 无机化学学报, 1998, **13** (1): 53-58.
- [3] Kang Y C, Roh H S, Park S B. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**: 1601-1603.
- [4] Kang Y C, Park S B, Lenggoro I W, et al. *J. Phys. Chem. Solids.*, 1999, **60**: 379-384.
- [5] Bhargava R N, Gallagher D, Welker T. *J. Lumin.*, 1994, **72**: 416-419.
- [6] Sun L D, Yao J, Liu C H, et al. *J. Lumin.*, 2000, **87-89**: 447-450.
- [7] 姚疆, 孙聆东, 钱程. 中国稀土学报, 2001, **19** (5): 426-429.
- [8] 马多多, 刘行仁. 发光学报, 1998, **19** (3): 224-227.
- [9] 马多多, 刘行仁, 孔祥贵. 中国稀土学报, 1999, **17** (2): 176-179.
- [10] Matijevic E, Hsu W P. *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, **118** (2): 506-523.
- [11] 刘桂霞, 洪广言, 孙多先. 无机化学学报, 2004, **20** (11): 1367-1370.