

稀土纳米发光材料的燃烧法制备及光谱性质

常建军¹, 黄世华¹, 彭洪尚¹, 孟春霞¹, 由芳田¹, 吕少哲², 孙聆东³

1. 北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044
2. 中国科学院激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130021
3. 北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871

摘要 用燃烧法制备了不同粒径的 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒, 研究了影响 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒大小的实验条件, 发现粒径大小随甘氨酸(Gly)与稀土离子比例的增大而减小。制备的纳米微粒由谢乐公式计算的粒径尺寸为 12~28 nm。测量了样品的高分辨光谱。运用激光选择激发, 研究了光谱在不同发光中心上的变化, 表面态对于这些变化起着主要作用。

主题词 燃烧法; 稀土; 纳米材料; $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; 激光选择激发

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)02-0231-04

引言

纳米材料是近年来迅速发展并可能在 21 世纪发挥重大作用的材料。纳米材料中的限域作用不仅可能影响能级和跃迁概率, 而且还限制了微粒内元激发的运动。但对于稀土和过渡金属这样的离子中心, 由于电子轨道的半径小, 纳米尺度的限制对能级位置的影响并不显著。纳米材料大的比表面积, 使表面的影响成为不可忽视的因素。

在纳米材料中, 靠近表面的格位占据相当大的比例, 而且, 至少在某些体系中, 掺杂离子以更大的概率分布在靠近表面的格位上^[1]。近年来, 应用激光选择激发研究 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$, Eu_2O_3 等纳米材料中不同发光中心的工作已有报道, 也已指出光谱中可能包含与表面相关的信息。但是, 在这几种材料中稀土离子可能占据多种格位, 增加了问题的复杂性, 阻碍了进一步的实验和分析^[2-5]。在氟氧化物玻璃陶瓷/ $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ 纳米微晶体系中, 由于 Pr^{3+} 在 LaF_3 体材料中的格位对称性已经很低, 而且玻璃陶瓷基质对纳米微粒可能有表面修饰作用, 只观察到非均匀线宽随平均粒径变小而增加^[6]。在 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒中, 观察到 Eu^{3+} 发射光谱随激发波长的变化而变化^[7]。

Eu^{3+} 在 La_2O_3 体材料中替代 La^{3+} 占据 C_3 格位, 其对称性比较高。处于纳米粒子内部的发光中心, 相当于处在体材料中, 因此具有体材料发光光谱的特点。而处于纳米粒子表面的发光中心, 由于所处格位的对称性降低, 将会产生不同于体材料的谱线。

我们用燃烧法制备了 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米材料, 并讨论了其光谱性质。

1 实验

将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液按比例混合, 并与定量甘氨酸(Gly)置于容器中充分混合。加热蒸发水分, 待容器内的反应物达到一定温度时, 甘氨酸燃烧, 产生剧烈反应, 放出大量气体, 并生成疏松的, 白色泡沫状产物。燃烧过程持续数秒至十几秒。产物经 500~600 °C 退火处理^[8-9]。

样品的相态由 XRD(Rigaku RINT Dmax 2000)表征, X 射线是 $\text{Cu-K}\alpha(\lambda=0.154\ 05\ \text{nm})$ 。

用 Quanta Ray DCR2A YAG:Nd 的四倍频激光(266 nm)激发室温下的样品, 发光经 SPEX1403 双光栅单色仪分光, 用 R955 光电倍增管接收。测量了荧光光谱和荧光衰减曲线。激光选择激发用脉冲 YAG:Nd 激光器泵浦的可调谐染料激光器激发浸泡在液氮中的样品, 染料激光器用 Coumarin 481 的乙醇溶液作为激光介质, 调谐范围 464~467 nm, 激光线宽 $2\ \text{cm}^{-1}$ 。发光经过 Spex1403 双光栅单色仪分光后, 用 Boxcar(PARC162)计数。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

XRD 测量(见图 1)表明, 未退火样品和退火样品基本

符合标准图谱,但发现了少量碳酸根等杂相。谱线强度不高,说明晶化程度不高,但退火后样品比未退火样品晶化程度高。如果退火 800 °C,这些杂质将会去除,但是粒径将会增大。所以我们选择退火 500~600 °C,既可以去除未反应完全的有机物,又能使粒径不至于过大。用谢乐公式

$$D = \frac{k\lambda}{B' \cos\theta}$$

计算得到粒径分布在 12~22 nm 之间。式中, $k = 0.89$, D 为粒径大小, $\lambda = 0.15045$ nm, B' 为考虑仪器修正后谱线的半高全宽(FWHM), 2θ 为衍射角。

由制备中 Gly 比例不同得到的样品的 XRD 谱计算结果(表 1)可以看出,微粒粒径随 Gly 比例的增加而减小。原因是随着 Gly 比例的增加,燃烧温度越高,气流越猛烈,液滴分散的越小,产物颗粒也就越小^[10]。而微粒团聚生长对 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒的影响起次要作用。在 600 °C 退火,对

粒径大小影响不大。当 Gly 比例增大超过 2.7:1 时,反应非常剧烈,以至于产物无法收集。

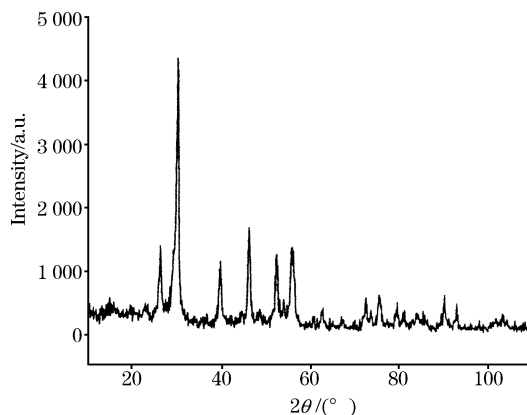


Fig. 1 The XRD pattern of $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Table 1 The relation between size of sample and Gly/Re

样品编号	Gly:Re	掺杂比例/%	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	退火温度/°C	退火时间/h	$B' = B - \Delta B/\text{rad}$	粒径/nm
1	1.3	3	0.15	0.06	0	0	0.55	22.0
2	1.5	3	0.15	0.06	0	0	0.60	21.2
3	1.7	3	0.15	0.06	600	2	0.60	21.2
4	1.9	3	0.15	0.06	600	2	7.5	16.9
5	2.0	3	0.15	0.06	600	2	7.5	16.9
6	2.2	3	0.15	0.06	600	2	8.0	16.2
7	2.3	3	0.15	0.06	600	2	8.5	13.9
8	2.4	3	0.15	0.06	600	2	9.0	12.4
9	2.6	3	0.15	0.06	600	2	9.5	11.8

2.2 光谱测量

在 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 体材料中, Eu^{3+} 占据 C_{3v} 格位,由 5D_0 跃迁到 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 的谱线分别为 1, 2, 3 条。在纳米 La_2O_3 中心附近的 Eu^{3+} , 性质与体材料中接近,表现出和体材料相似的光谱特性。而在纳米材料表面,由于格位对称性的降低,有可能出现新的谱线。测量的是 9 号样品。

图 2 是室温下用 266 nm ($^7F_0 \rightarrow$ 电荷迁移带) 激发以及 77 K 下用 466.5 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$) 激发测量得到的 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ 的发射光谱。在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 谱线区域中,可以看到出现

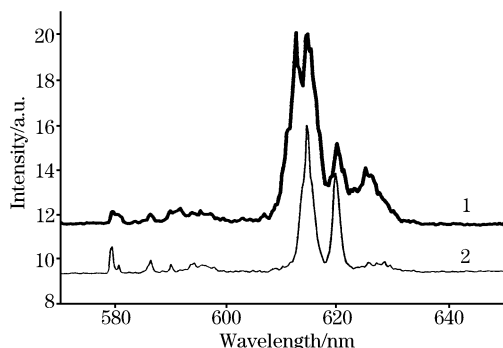


Fig. 2 Emission spectra of No. 9 sample

Under 266 nm at RT and 466.5 nm at 77 K

1, λ_{ex} : 266 nm, 300 K; 2, λ_{ex} : 466.5 nm, 77 K; Size: 11.2 nm

了两个峰,分别位于 578.91 和 580.11 nm,说明出现了两种发光中心。在 266 nm 激发得到的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 谱线中, 615 nm 附近出现了明显的劈裂,分别为 613, 615.11 nm。另外两条分别位于 620.22, 625.33 nm。激光选择激发将进一步区分这些谱线。

发射强度与纳米微粒粒径的大小直接关系,由于存在众多的悬键、不饱和键和缺陷,表面态对发光起着猝灭中心的作用。由于这种猝灭作用,未经表面处理的纳米材料的发光强度通常低于体材料^[11]。而且粒径越小,发光强度越小。退火温度的高低影响发光强度。随着退火温度的提高,样品的粒径增大,表面缺陷减少,晶粒更加完整,表面效应得到了一定的抑制,使样品的发射强度显著增强。我们的实验表明,900 °C 退火后的样品发光强度比 600 °C 退火后样品强 2 倍左右。这是由于样品的晶化程度得到了改善。

监测 615 nm 的激发谱对应于三个主要吸收跃迁: 峰值在 290 nm 左右的电荷迁移带(宽谱带)的吸收, $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_7$ 的吸收(350~390 nm)和 $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_{0,1,2}$ 的吸收(460~580 nm)。

我们主要测量了 $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_2$ 区域内的激发光谱,并从吸收最强的 466.5~467.3 nm 之间选择了 a~e 五个波长,进行下一步的激光选择激发,如图 3 所示。

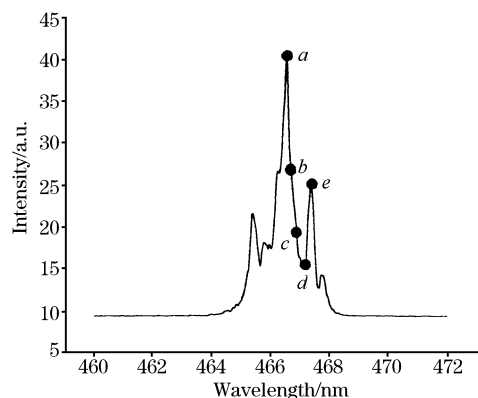


Fig. 3 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ excitation spectrum monitoring at 615 nm

a, 466.54 nm; b, 466.83 nm; c, 466.96 nm; d, 467.08 nm;
e, 467.34 nm; Sample: No. 9, Size: 11.2 nm

2.3 激光选择激发

稀土离子占据不同的格位, 周围杂质和缺陷的种类或分布不同, 距离不等的同种离子形成的离子对也不同。环境的不同使它们受到的晶场作用的对称性或强度产生差异, 使能

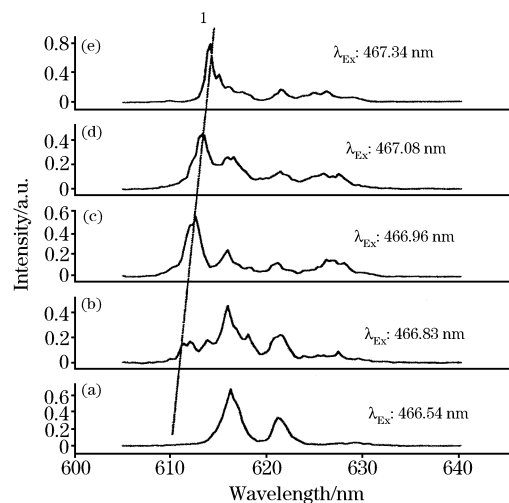


Fig. 4 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ laser selective excitation spectra

级的重心位置、劈裂数目和间距有所不同, 选择定则确定的谱线数目也可能不同。激光选择激发是分辨不同的发光中心、研究它们的结构的重要方法^[12]。

根据图 3, 我们选取 466.54, 466.83, 466.96, 467.08 和 467.34 nm 五个位置作为激发波长, 重点观察 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的发射跃迁。

图 4 是(a)~(e)五个波长进行选择激发的光谱。可以看到这些发射谱各有差异, 还观察到了谱线随激发波长的移动。466.54 nm 激发下, (a)图呈现出与体材料基本一致的光谱, 说明占据 C_{3v} 格位的发光中心对发射起主要作用。当激发波长变化时, 发射光谱随之变化, 我们观察到了明显的光谱的过渡。467.34 nm 激发下的光谱(e)明显不同于光谱(a), 说明发光中心所处的环境发生了变化, 有可能与表面有关。

稀土离子能级在晶场中劈裂, 劈裂数目和大小由晶体场对称性和强度决定。处在纳米微粒中的不同位置, 将受到不同的晶体场作用, 能级位置及劈裂的数目可能有明显的不同。表面附近悬键、不饱和键、缺陷、晶格畸变等因素, 都可导致格位对称性下降, 增加非均匀线宽, 出现不同于常规材料的谱线。(e)图所示应为发光中心处于表面不等价位置。在(e)图中, 613 nm 左右是主要谱线, 伴随着一些强度比较小的跃迁谱线, 可以观察到的 616 和 621 nm 的发射属于 C_{3v} 格位的谱线, 所以处于 C_{3v} 格位的离子对发光仍有贡献。

另外, 在从(a)到(e)的过渡中, 我们观察到了 613 nm 这条谱线随激发波长的移动。显然, 这是表面效应所带来的影响。纳米材料比表面迅速增大所带来的巨大表面张力可能是造成晶胞参数变小的原因。晶格畸变导致了发射峰的红移。这也从侧面说明(e)的谱线是与表面有关的。

3 结 论

采用燃烧法制备了 $La_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米材料, 粒径 12~28 nm。利用选择激发, 分别激发了位于纳米粒子中心和表面的发光中心。分辨出两种发光中心, 并观察到了发射光谱在两种发光中心之间的过渡。确定出不同位置发光中心的发光峰。

参 考 文 献

- [1] Cao Lixin, Zhang Jiahua, Huang Shihua, et al. Appl. Phys. Lett. , 2002, 80(23): 5300.
- [2] Williams Diane K, Yuan Huabiao, Tissue B M. J. of Luminescence, 1999, 83: 300.
- [3] Wu Changfeng, Qin Weiping, et al. Appl. Phys. Lett. , 2003, 82(4): 520.
- [4] Duan Changkui, Yin Min, et al. J. Alloys and Compounds, 2003, 303-305: 371.
- [5] Sun Lingdong, et al. Journal of Luminescence, 2000, 87-89: 447.
- [6] LI Qing-fu, HUANG Shi-hua, et al(李庆福, 黄世华, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2002, 20(6): 526.
- [7] Yan Chunhua, Sun Lingdong, et al. Appl. Phys. Lett. , 2003, 82 (20): 3511.
- [8] Tao Ye, et al. Mater. Res. Bull. , 1997, 32(5): 501.
- [9] YAO Jiang, SUN Ling-dong, et al(姚 疆, 孙聆东, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2001, 19(5): 426.
- [10] XIE Ping-bo, et al(谢平波, 等). J. Inorganic Materials(无机材料学报), 1998, 13(1): 53.
- [11] CAO Li-xin, HUANG Shi-hua, REN Shan-ling, ZHANG Jia-hua(曹立新, 黄世华, 任山令, 张家骅). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 451.
- [12] HUANG Shi-hua(黄世华). The Principles and Methods of Laser Spectroscopy(激光光谱学原理和方法). Changchun: Jilin University Press(长春: 吉林大学出版社), 2002.

Spectrum and Synthesis of Rare Earth Activated Nanoparticle

CHANG Jian-jun¹, HUANG Shi-hua¹, PENG Hong-shang¹, MENG Chun-xia¹, YOU Fang-tian¹, LÜ Shao-zhe²,
SUN Ling-dong³

1. Institute of Optoelectronics and Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory of Luminescence and Optical Information Ministry of Education, Beijing 100044, China
2. Key Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China
3. The State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles were prepared by Gly assistant combustion synthesis with the sizes from 12-28 nm, and a characterization of XRD was done. Spectral properties of the nanoparticles were compared with the bulk. High resolution spectra were measured. Site selective excitation was employed to probe the local environments of Eu^{3+} ions in La_2O_3 nanoparticles. The luminescent centers on the surface and the center of the nanoparticles were excited respectively. The spectra were related to surface information. The luminescence from C_{3v} site and the site with lower symmetry on the surface was distinguished.

Keywords Combustion; Rare earth; Nanoparticle; $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; Laser selective excitation

(Received Dec. 8, 2004; accepted Apr. 24, 2005)