文章编号:1004-4213(2011)02-0227-5

六方相 LaOF 纳米体系中 Sm3+/Eu3+的能量转移效应

伏振兴,刘碧蕊

(宁夏师范学院 物理与信息技术学院,宁夏 固原 756000)

摘 要:为了探讨 Sm^{3+}/Eu^{3+} 共掺体系的荧光光谱特性和能量转移机理,采用水热-烧结法制备了 Sm^{3+}/Eu^{3+} 共掺 LaOF 纳米晶体颗粒,并用 X 射线衍射和透射电子显微镜对纳米晶体颗粒进行了 表征. 结果显示,所制备的纳米晶体颗粒呈六方相,均匀性和分散性良好,平均粒径为 70~nm 左右. 通过 442~nm 连续光激发,在六方相 LaOF: Sm^{3+}/Eu^{3+} 纳米体系中实现了 Sm^{3+} 离子向 Eu^{3+} 离子 的能量转移,观测到了因能量转移效应而产生的 Eu^{3+} 离子 5D_0 能级的荧光发射谱线. 光谱学研究发现,能量转移源于 Sm^{3+} 离子 $^4G_{5/2}$ 能级向 Eu^{3+} 离子 5D_0 能级的弛豫过程,并且随着受主离子 Eu^{3+} 浓度的增加,能量转移效率也随之提高.

关键词:纳米晶体; $LaOF:Sm^{3+}/Eu^{3+}$;能量转移;荧光发射

中图分类号:O482.3;O782+.9

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114002.0227

0 引言

在众多的稀土离子中,3 价 Sm3+ 和 Eu3+ 因其 特别的能级结构以及在 LED、可见区激光和照明、 红色荧光粉等多方面的潜在应用[1-3],而备受关注. Sm^{3+} 离子的 $^{4}G_{5/2}$ 、 $^{4}F_{3/2}$ 和 $^{4}G_{7/2}$ 能级在可见光区域有 优良的红橙光发射,4G5/2能级辐射更有着很高的量 子效率,并且处于 Sm^{3+} 离子 17 860~28 573 cm^{-1} 能量段的激发态,其能级间隔非常小.这就使得布居 于该段能级上的离子,会通过无辐射弛豫的方式很 快地衰减到 ${}^4G_{5/2}$ 激发态. Sm^{3+} 的上述特性在高密度 光学存储、海底通信和彩色显示等方面有着广泛应 用[4-6]. 和 Sm $^{3+}$ 类似,3 价 Eu $^{3+}$ 离子 5 D₀ 能级以上的 诸能级间隔也非常小,处于高激发态的离子很容易 弛豫到 5D_0 能级. 另外, Eu^{3+} 离子的 5D_n 系列能量在 可见光区域也存在着优良的红橙光发射^[7],且其⁵D。 →⁷F₂ 能级跃迁,对局域环境具有超敏感性^[8,9].一 直以来,Sm3+和 Eu3+都是非常重要的红色发光激 活剂[10]. 近年来,随着对 LED、可见区光源、红色荧 光粉等需求的不断提高, Sm3+和 Eu3+在发光材料 研究中的重要作用越来越受到研究人员的重 祝[11-14].

具有独特电、光属性的 LaOF 晶体,被广泛应用于荧光材料、等离子体、催化剂等方面^[15]. 本文采用水热-烧结法^[16],制备了均匀性和分散性良好的

 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 单掺和 Sm^{3+} / Eu^{3+} 共掺的六方相 LaOF 纳米晶体颗粒. 当采用 442 nm 连续光激发 Sm^{3+} 离子时,观测到了较强的 Eu^{3+} 的特征荧光发射,探讨了 Sm^{3+} / Eu^{3+} 间的能量转移机理和动力学过程,以及受主离子浓度对能量转移效应的影响.

1 实验

1.1 样品制备

首先,采用水热合成法制备了 Sm3+、Eu3+单掺 和 Sm3+/Eu3+共掺的 LaF3 纳米晶体颗粒,然后将 所得到的 LaF₃纳米粉末在 900 ℃下退火 2 h,得到 六方相的 LaOF 晶体粉末样品. 所使用的化学试剂 有:国药集团化学试剂有限公司生产的 La(NO3)3 · 6H₂O(分析纯,以 La₂O₃ 计,含量大于 44%),西安 三浦精细化工厂生产的 HNO₃ (分析纯,含量 65% ~68%),中国同济微量元素研究所生产的 Sm₂O₃ 和 Eu₂O₃(均为分析纯,含量大于 99.99%)和西安 化学试剂厂生产的 NaF(化学纯,含量大于 98%). 样品制备的基本过程:首先,将一定量的 Sm₂O₃ 和 Eu₂O₃ 分别溶解于适量的 HNO₃ 溶液中,反应后得 Sm(NO₃)₃ 和 Eu(NO₃)₃; 再将 Sm(NO₃)₃ 和 Eu (NO₃)₃分别溶解于一定量的去离子水中得到 Sm (NO₃)₃ 和 Eu(NO₃)₃ 水溶液;在室温下,将称取适 量的 La(NO₃)₃ • 6H₂O 溶解于 30 mL 的去离子水 中,搅拌至完全溶解.再按单掺或共掺要求,选择加

基金项目:宁夏科技攻关计划(08222-19)、宁夏自然科学基金(No. NZ10226)和宁夏高校科研项目(No. 08293-81、No. 09193-78)资助

第一作者: 伏振兴(1972-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光谱学和量子光学等. Email; zxfuo@ sohu. com

收稿日期:2010-08-24;修回日期:2010-10-13

入一定量的 Sm(NO₃)₃ 或 Eu(NO₃)₃,或 Sm (NO₃)₃ 和 Eu(NO₃)₃ 水溶液,搅拌大约 10 min. 再 加入一定量的 NaF 溶液,搅拌约 1 h 至形成均匀乳 状混浊液;最后,将混浊液装入高压反应釜中,移入 电热鼓风干燥箱内,在200 ℃温度下反应16 h. 待高 压反应釜冷却至室温后,从反应釜中取出反应产物, 分别用去离子水和无水乙醇交替洗涤并离心 1 至 2 次;之后,将所得产物在60 ℃温度下干燥12 h,即得 白色 LaF₃: Sm³⁺、LaF₃: Eu³⁺ 和 LaF₃: Sm³⁺/Eu³⁺ 粉末样品;将以上 LaF₃ 粉末样品在 900 ℃下退火 2 h,便得到相应六方相的 LaOF 纳米晶体粉末样 H [19]

1.2 样品表征

对所制备 LaF₃ 和 LaOF 纳米晶体的物相用 X 射线衍射仪(D/Max2550VB+/PC, Cu K α , λ = 0.154 06 nm)进行检测. 颗粒形貌、大小及其分布 用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)(Philip, Tecnai-10)进行表征.图 1 为 共 掺 纳 米 晶 体 的 X 射 线 衍 射 (X-Ray Diffraction, XRD)图谱.两条曲线分别为 LaF3: Sm^{3+} (1.0 mol%)/ Eu^{3+} (1.0 mol%)和 LaOF: Sm³⁺(1.0 mol%)/Eu³⁺(1.0 mol%)的 XRD 衍射 谱. 可以看出,图谱中的衍射峰清晰而且尖锐,出现 了六方相 LaF。和 LaOF 晶体的所有晶面衍射. 分析 结果表明,所制备的样品具备六方相 LaF₃ (JCPDS 卡片 No. 06-0281) 和 LaOF (JCPDS 卡片 No. 05-0470)晶体结构.用 Scherrer 公式计算分析,所得样 品颗粒的平均尺寸分别在 20~30 nm 和 60~80 nm 左右.

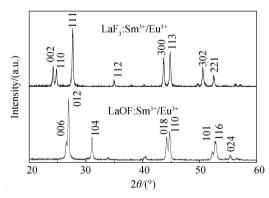
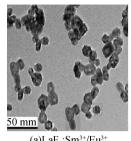
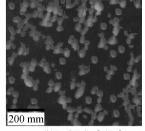


图 1 LaF₃ 和 LaOF 纳米晶体的 X 射线衍射谱 Fig. 1 X ray diffraction spectrum of LaF₃ and LaOF

用透射电子显微镜对晶体的形貌、大小进行观 测,结果如图 2. 可以看出,所制备的 LaF₃ 和 LaOF 纳米晶体,其颗粒大小均匀、分散性良好.其中 LaF。 纳米晶的平均颗径约在 20~30 nm 之间,而六方相 LaOF 纳米晶体的平均粒径约在 60~80 nm 之间, 这和 XRD 分析的结果一致. 图 2(a)和(b)分别给出

的是 Sm3+/Eu3+共掺 LaF3 和 LaOF 纳米晶体样品 的透射电子显微镜照片,样品中 Sm3+ 和 Eu3+ 的掺 杂浓度均为 1.0 mol%.





(a)LaF,:Sm3+/Eu3+

(b)LaOF:Sm3+/Eu3+

图 2 LaF₃ 和 LaOF 纳米晶体 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of LaF3 and LaOF nanocrystals

1.3 荧光光谱测量

将 Sm3+、Eu3+单掺和共掺的六方相 LaOF 纳 米晶体粉末样品压片待测. 光谱学测量所用激发光 源为脉冲激光器 Nd3+: YAG (Quanta Ray Lab-170),脉冲宽度为 2 ns,重复频率为 10 Hz,输出波 长为 532 nm;以及 He-Cd 连续激光器(IK5451R-E-SP, Japan),输出波长为 442 nm. 光谱的频域荧光信 号采集和记录由美国 Princeton Instrument 公司生 产的 CCD(PIXIS/00) 光学摄谱系统以及焦距为 0.75 m的三光栅单色仪(SP 2750i)等完成.

结果与讨论

2.1 共掺体系能量转移的光谱性质

用波长为 532 nm 和 442 nm 的激发光源分别激 发 LaOF: Eu³⁺ (1.0 mol%)、LaOF: Sm³⁺ (1.0 mol%) 和 LaOF: Sm³⁺ (1.0 mol%)/Eu³⁺ (1.0 mol%)样 品,观测和记录其荧光发射谱.结果显示,波长为 532 nm 的激发光对六方相 LaOF 基质中的 Sm³⁺ 和 Eu3+都有很好的激发作用,而波长为 442 nm 的激 发光只对 LaOF 基质中的 Sm3+有激发作用,却激发 不了 Eu3+ 离子. 如图 3,曲线 a 和 b 分别给出的是 442 nm 激发下, Sm³⁺ 单掺和 Sm³⁺/Eu³⁺ 共掺六方 相 LaOF 纳米晶体的荧光发射谱. 可以看出,对于 LaOF:Sm³⁺样品,在 566 nm、604 nm、651 nm 和 707 nm 位置附近出现了 4 个发射谱带,分别源自于 Sm^{3+} 能级 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ 、 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 、 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 和 $^{4}G_{5/2}$ → $^{6}H_{11/2}$ 的跃迁,其中位于 601 nm 附近 的 ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{7/2}$ 跃迁的荧光发射最强. 与 LaOF: Sm³⁺ 纳米晶体相比较,在 LaOF: Sm³⁺/Eu³⁺的光谱 中,610 nm、621 nm、624 nm 和 705 nm 位置处出现 了新的发射谱带,其出现的位置和 LaOF 基质中 Eu³⁺离子的荧光发射谱带重叠,其中 610 nm、621 nm 和 624 nm 附近的谱带对应于 Eu³⁺ 能级⁵D₀ → 7 F₂ 的荧光发射,而 705 nm 位置附近处的谱带对应于能级 5 D₀ → 7 F₄ 的荧光发射.由于波长为 442 nm 的激发光不能激发 LaOF 纳米体系中的 Eu³+ 离子,由此推断,共掺体系中新出现的 Eu³+ 的特征谱线是发生了 Sm³+ 向 Eu³+ 的能量转移所致.图 3 中 c 曲线为室温下,532 nm 激光激发 LaOF: Eu³+ 样品时,采集得到的 Eu³+ 的发射光谱. 对比曲线 b 和 c 可以看出,Eu³+ 离子单掺体系中光谱线的位置和 Sm³+/Eu³+ 共掺 LaOF 体系中新出现谱线的位置重合的很好.所以,在 LaOF: Sm³+/Eu³+ 中发生了 Sm³+ 向 Eu³+ 的能量转移,从而产生了 Eu³+ 离子的 5 D₀ 能级向低能级的辐射跃迁.

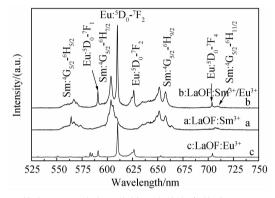


图 3 掺杂 LaOF 纳米晶体样品的荧光发射谱 Fig. 3 Emission spectra of the samples of LaOF nanocrystals

2.2 能量转移机理分析

在 442 nm 激光的激发下,LaOF: Sm^{3+}/Eu^{3+} 共掺体系中新出现的光谱线源于 Eu^{3+} 离子 5D_0 能级向低能级的辐射跃迁. 能量转移过程可以通过分析 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 的具体能级结构获得. 如图 4,首先,在 442 nm 激发光的作用下,处于基态的 Sm^{3+} 离子被激发到 $^4G_{9/2}$ 激发态,由于 $^4F_{3/2}$ 等其它相邻能级的存在, $^4G_{9/2}$ 能级上的 Sm^{3+} 离子以无辐射弛豫的方式很快地衰减到低激发态 $^4G_{5/2}$ 上. 此时,布居于能级 $^4G_{5/2}$ 上的部分离子向低能级跃迁,从而产生

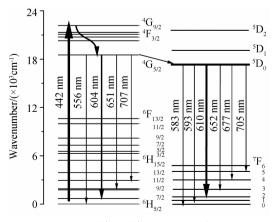


图 4 LaOF:Sm³+/Eu³+ 的能量转移机理 Fig. 4 Schematic mechanism of energy transfer in LaOF:Sm³+/Eu³+ nanocrystals

了 Sm^{3+} 离子的特征发射谱线,发射谱带位于 566 nm、604 nm、651 nm 和 707 nm 处. 另外,由于 Sm^{3+} 离子的 $^4G_{5/2}$ 能级和 Eu^{3+} 离子的 5D_1 、 5D_0 能级十分接近,所以部分的 Sm^{3+} 在弛豫过程中会将能量转移给 Eu^{3+} . 处于 5D_0 能级的 Eu^{3+} 离子再向低能态跃迁,从而产生了 610 nm、621 nm、624 nm 和 705 nm的荧光发射. 在测量 $LaOF:Sm^{3+}/Eu^{3+}$ 共掺体系荧光发射时,由于 Sm^{3+} 的荧光发射强度远大于因能量转移而产生的 Eu^{3+} 的荧光发射强度,所以在共掺体系的发射光谱中,所观察到的源于能级 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的辐射跃迁谱线强度很弱.

2.3 受主离子浓度对体系光谱性质的影响

掺杂体系中受主离子的浓度直接影响着能量转 移效率和相关的荧光发射强度. 为了进一步探讨受 主离子 Eu3+ 的浓度对 LaOF: Sm3+/Eu3+ 体系中 Sm³⁺/Eu³⁺能量转移的影响,观测了 Sm³⁺ 离子浓 度相同而 Eu3+ 离子浓度取值不同时, Sm3+/Eu3+ 共 掺 LaOF 体系的荧光发射光谱,记录了荧光光谱随 受主 Eu3+ 离子浓度变化的规律. 图 5 给出的是波长 442 nm 激发下,3 种不同掺杂浓度比例的 LaOF: Sm^{3+}/Eu^{3+} 共掺体系的荧光光谱. 曲线 $a \sim c$ 是 Eu³⁺ 的浓度分别为 1.0 mol%、1.5 mol%和 2.0 mol%时的发射谱,各样品中 Sm3+离子的浓度 均为 1.0 mol%. 可以看出,在施主离子 Sm^{3+} 的浓 度保持不变的时,随着受主离子 Eu3+浓度的增大, 位于 610 nm 附近的5D₀→7F₂ 跃迁和位于705 nm附 近的5D₀→7F₄ 跃迁的荧光强度逐渐增强. 这表明, 增大受主 Eu3+离子的浓度有利于能量从 Sm3+离子 到 Eu3+ 离子的转移. 因为当 Eu3+ 离子的浓度增大 时,施主 Sm³⁺ 离子周围的 Eu³⁺ 离子数目增加,能量 从 Sm3+ 离子向 Eu3+ 离子转移的几率增大,从而导 致了能量转移引起的荧光发射强度的增强.

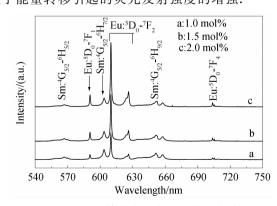


图 5 室温下不同 Eu³⁺ 掺杂浓度下的荧光光谱 Fig. 5 Emission spectra under different Eu³⁺ concentrations

3 结论

利用水热-烧结法,制备了LaOF:Sm3+/Eu3+共

掺纳米晶体颗粒样品,并用 X 射线衍射和电子显微 镜等对纳米晶体颗粒进行了表征. 结果显示,所制备 的纳米晶体颗粒呈六方相,均匀性和分散性良好,平均粒径为 70 nm 左右. 用波长为 442 nm 的 He-Cd 激光器作为激发光源,在激发 LaOF: Sm^{3+}/Eu^{3+} 共掺纳米体系中的 Sm^{3+} 离子时,实现了 Sm^{3+} 离子向 Eu^{3+} 离子的能量转移,观测到了因能量转移效应而产生的 Eu^{3+} 离子 D_0 能级的荧光发射谱线. 在室温下,研究了共掺体系的荧光光谱,分析了能量转移的机理和动力学过程. 光谱学研究结果表明,所观测的能量转移过程源于 Sm^{3+} 能级 $^4G_{5/2}$ 向 Eu^{3+} 离子的 5D_1 和 5D_0 能级的能量传递,并且随着受主 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的增大, Eu^{3+} 离子的荧光发射强度随之增强.

参考文献

- [1] HUANG Yan-lin, ZHAO Wan-xue, SHI Liang, et al. Structural defects and luminescence properties of Sm²⁺ ions doped in BaBPO₅ phosphor by X-ray irradiation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 477(1-2):936-940.
- [2] LI Jian, NI Ya-ru, ZHANG Yan, et al. Synthesis and fluorescence properties of doping complexes Sm_{1-x}M_x(TTA)₃ phen as light conversion agent [J]. Acta Photonica Sinica, 2009, 38(9):2348-2352. 李剑,倪亚茹,张炎,陆春华,等. Sm_{1-x}M_x(TTA)₃ phen 转光剂的合成及荧光性能[J]. 光子学报,2009,38(9):2348-2352.
- [3] CAO Fa-bin, TIAN Yan-wen, CHEN Yong-jie, et al. Luminescence investigation of red phosphors Ca_{0.54} Sr_{0.34-1.5} xEu_{0.08} Sm_x(MoO₄)y(WO₄)_{1-y} for UV-white LED device[J]. Journal of Luminescence, 2009, **129**(6):585-588.
- [4] YANG Hong-Mei, WANG Zheng-liang, GONG Meng-Lian, et al. Luminescence properties of a novel red emitting phosphor, Mg₂GeO₄: Sm³⁺ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488(1):331-333.
- [5] LEE G H, KIM T H, YOON C, et al. Effect of local environment and Sm³⁺-codoping on the luminescence properties in the Eu³⁺-doped potassium tungstate phosphor for white LEDS[J]. Journal of Luminescence, 2008, 128 (12): 1922-1926.
- [6] JIAO Hai-yan, WANG Yu-hua, ZHANG Jia-chi. Synthesis and luminescence characteristics of Si₂CeO₄: Sm³⁺ phosphors for light-emitting diode [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(3):471-474. 焦海燕,王育华,张加驰. 发光二极管用荧光材料 Si₂CeO₄:

- Sm^{3+} 的合成及其发光特性[J]. 无机材料学报,2008,**23**(3):471-474.
- [7] HUANG Chang-qing, TIAN Wei-jian, FENG Gui-lan, et al. Synthesis and properties of Eu(TTFA)3-doped SiO2 Hybrid Spheres[J]. Acta Photonica Sinica, 2010, 39(5);802-806. 黄昌清,田维坚,冯桂兰,等. Eu(TTFA)3 掺杂 SiO2 杂化胶体 球的合成及特性[J].光子学报,2010,39(5):802-806.
- [8] HE En-jie, ZHANG Hai-rong, GAO Dang-li, *et al*. Fluorescence characteristics of tetragonal LaOF: Eu³⁺ red nano-phosphors prepared by hydrothermal-sintering method [J]. *Science in China*: *G*, 2010, **40**(1): 60-68. 何恩节,郑海荣,高当丽,等.四方相 LaOF: Eu³⁺红色纳米荧光 粉的水热-烧结法制备及其荧光属性[J].中国科学 *G*, 2010, **40**(1): 60-68.
- [9] HE En-jie, ZHENG Hai-rong, ZHANG Zheng-long, et al. Influence of crystal structure on the fluorescence emission of Eu³⁺: LaOF nanocrystals [J]. Journal of Nanoscience Nanotechnology, 2010, 10(3):1908-1912.
- [10] HACHANI S, MOINE B, EL-AKRMI A, et al. Energy transfers between Sm^{3+} and Eu^{3+} in YPO_4 , LaP_5O_{14} and LaP_3O_9 phosphates. Potential quantum cutters for red emitting phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2010, 130 (10):1774-1783.
- [11] ELFAYOUMI M A K, FAROUK M, BRIK M G, et al. Spectroscopic studies of Sm³⁺ and Eu³⁺ co-doped lithium borate glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 492(1-2):712-716.
- [12] AN Li-qiong, ZHANG Jian, LIU Min, et al. Preparation and photoluminescence of Sm³⁺ and Eu³⁺ doped Lu₂O₃ phosphor [1]. Optical Materials, 2008, 30(6):957-960.
- [13] PARK W J, JUNG M K, MASAKI T, et al. Characterization of YVO₄: Eu³⁺, Sm³⁺ red phosphor quick synthesized by microwave rapid heating method[J]. Materials Science and Engineering B, 2008, 146(1-3):95-98.
- [14] JUNG M K, PARD W J, YOON D H. Photoluminescence characteristics of red phosphor Eu³⁺, Sm³⁺ co-doped Y₂O₃ for white light emitting diodes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 126(1): 328-331.
- [15] WANG H Y, YANG Y, WANG Y. Facilile synthesis of luminescent one-dimensional nanostructural praseodymium oxyfluoride[J]. Materials Science and Engineering: B, 2008, 147(1):69273.
- [16] HE En-jie, ZHENG Hai-rong, ZHANG Xi-sheng, et al. A method for preparing tetragonal LaOF: Eu³+ red nano-phosphers: China, CN101417788[P]. 2009-04-29. 何恩节,郑海荣,张喜生,等. 四方相氟氧化镧掺铕离子红色纳米荧光粉的制备方法:中国,101417788[P]. 2009-04-29.

Energy Transfer Effect of Sm^{3+}/Eu^{3+} Co-doped in LaOF Nanocrystals System with Hexagonal Phase

FU Zhen-xing, LIU Bi-rui

(College of Physics and Information Technology, Ningxia Normal University, Guyuan, Ningxia 756000, China)

Abstract: In order to investigate the mechanism of energy transfer and fluorescence properties of Sm^{3+}/Eu^{3+} co-doped system, the samples of Sm^{3+}/Eu^{3+} co-doped in LaOF nanocrystals were synthesized by using a hydrothermal-sintering technique. The characterization results of XRD and TEM show that the structure of the nanocrystals is hexagonal, and its size is about 70 nm. Using 442 nm laser to pump the LaOF: Sm^{3+}/Eu^{3+} nanocrystals, the energy transfer effect from Sm^{3+} ions to Eu^{3+} ions was completed, and the fluorescence emissions originating from the 5D_0 level of Eu^{3+} were observed. The luminescence properties of the LaOF: Sm^{3+}/Eu^{3+} nanocrystals system were analyzed with a spectroscopic method. It was found that the energy transfer results from the relaxation from the $^4G_{5/2}$ state of Sm^{3+} ions to the 5D_0 state of Eu^{3+} ions, and the efficiency of the energy transfer increases with the increase of the concentration of Eu^{3+} ions. **Key words:** Nanocrystals system; LaOF: Sm^{3+}/Eu^{3+} ; Energy transfer; Fluorescence emission