

二氧化锆纳米材料中 Eu^{3+} 的发光特性^{*}

刘晃清^{1)†} 王玲玲¹⁾ 秦伟平²⁾

¹⁾ 湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

²⁾ 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 中国科学院激发态开放实验室, 长春 130022)

(2003 年 2 月 12 日收到, 2003 年 4 月 7 日收到修改稿)

研究了掺 1mol% Eu^{3+} 的二氧化锆纳米材料随退火温度变化的发光性质, 得到退火温度为 600 和 800℃ 的样品中 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 发射在 604nm 处, 这种现象不多见. 几种经不同退火温度处理的纳米材料样品在紫外光的照射下, 稀土离子 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 发射的发光逐渐增强, 颗粒大的样品发光强度增加得慢, 颗粒小的样品发光强度增加得快.

关键词: 二氧化锆, 纳米材料, Eu^{3+} , 发光

PACC: 7855, 8120

1. 引 言

二氧化锆具有高的硬度、透明度和高的折射率^[1]、好的化学稳定性和良好的光学特性, 被广泛应用于干扰仪滤波器和高功率镜面涂层^[2,3]. 不同于常规材料的平均尺寸小于 100nm 的二氧化锆纳米材料, 具有可烧结性和超塑性^[4]. 迄今为止, 人们已经使用多种方法制备二氧化锆纳米材料, 如溶胶-凝胶法^[5]、共沉淀法和水热沉淀法^[6]等. 二氧化锆具有较低的声子能量^[7], 作为发光材料它可以保证发光中心有着较高的量子效率; 因而二氧化锆是一种很有潜力的发光介质材料. 人们对二氧化锆掺稀土的纳米材料的发光性质进行过一些研究, 如对掺 Sm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Eu^{3+} 的二氧化锆的发光性质的研究^[8-11]. 其中处于 $4f^6$ 组态的 Eu^{3+} 是一个理想的离子, 它通常被作为探测离子, 通过它的荧光光谱结构来探测被取代离子周围的对称性, 所以又叫做荧光探针离子, 其原理是利用不同对称性的荧光结构不同来鉴别其格位情况. 由于这种方法方便而直观, 因此, 在化学和物理研究中被广泛应用. 基于这种原因, Eu^{3+} 离子掺杂的发光材料已经引起了人们的广泛关注, 在近年来, 有关 Eu^{3+} 离子掺杂的纳米发光材料如氧化物纳米材料已经成为人们研究的

热点^[12-14]. 本文使用共沉淀法制备 Eu^{3+} 掺杂浓度为 1mol% 的几种样品(退火温度分别为 600℃, 800℃ 和 1000℃, 所得到的样品分别记为 A, B 和 C), 研究在 394nm 光的激发下 Eu^{3+} 的发光性质以及在紫外辐照下 Eu^{3+} 掺杂的二氧化锆纳米材料的荧光增强现象.

2. 实验过程

按照确定的摩尔百分比称取 3.2 克 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 0.352 克 Eu_2O_3 , 把 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中调成 A 溶液. 将 Eu_2O_3 溶于盐酸形成 EuCl_3 溶液, 将该溶液缓慢地滴入到 A 溶液中, 并用恒温磁力搅拌器不停地搅拌, 使 Eu^{3+} 均匀地分散到 A 溶液中. 缓慢地往混合液中滴入浓氨水, 调节 pH 值, 使 $\text{pH} = \alpha$ (使溶液中的阳离子完全沉淀), 同时用恒温磁力搅拌器搅拌, 溶液中出现絮状沉淀. 沉淀经无水乙醇洗涤和过滤, 用超声波发生器振荡 10min 使大的颗粒粉碎、小颗粒分散均匀; 如此反复几次后, 在 110℃ 的真空干燥箱中干燥 10h. 而后, 放入 600℃, 800℃ 和 1000℃ 的炉中恒温 2h 即得样品. 样品制备中, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯; Eu_2O_3 为 99.95%. 用辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ 的 RigakuRU200b 粉末 x 射线衍射仪测量纳米材料的晶体结构, 用 F-4500 荧光分析仪测量样品的发射光谱.

^{*} 国家重点基础研究发展规划, 国家自然科学基金(批准号: 10274082)和湖南省科技厅课题(批准号: 03GKY3118)资助的课题

[†] E-mail: lhq468@sohu.com.

从样品的 x 射线衍射实验得到, 1000°C 下退火得到的样品为体相材料. 图 1 所示为三种温度退火下所得样品的 x 射线衍射图. 由图 1 得到, 样品结构均为四方相 (t-) 和立方相 (c-) 混合的结构. 根据退火温度为 600°C 和 800°C 和 1000°C 的样品中四方相的 (111) 面和谢乐公式得到, 前两种退火温度的样品颗粒的粒径均约为 10nm 和 15nm, 退火温度为 1000°C 的样品颗粒的粒径为 47nm.

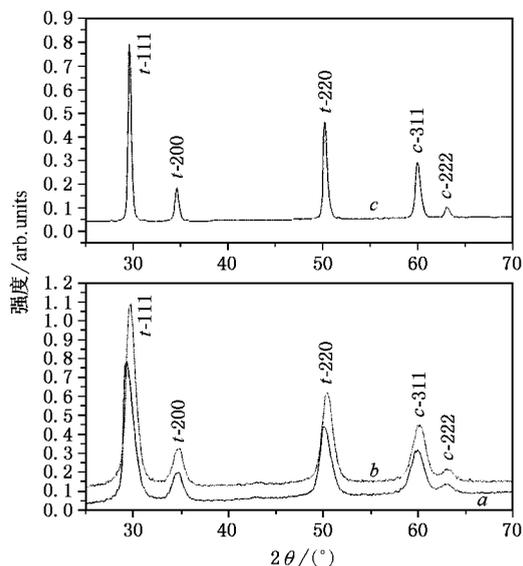


图 1 掺 Eu^{3+} 的二氧化锆材料 x 射线图

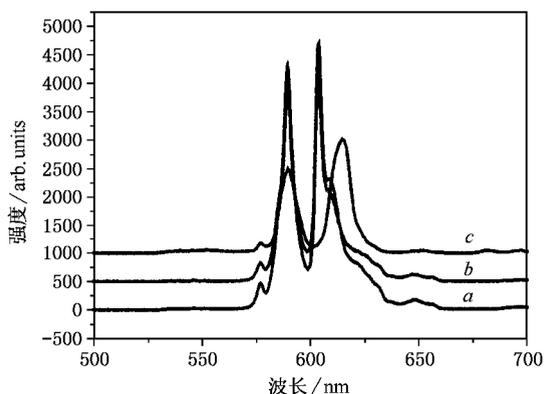


图 2 二氧化锆掺 Eu^{3+} 的纳米材料在 394nm 激发下的发射光谱

3. 结果与讨论

用 394nm 的紫外光激发样品, 得到图 2 所示的发射光谱.

从图 2 可看到, 在 394nm 光的激发下, A, B 纳

米材料中 Eu^{3+} 发光的位置在 $575\text{nm}, 590\text{nm}, 604\text{nm}, 650\text{nm}$ 处, 它们分别对应于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$) 的发射, 在 604nm 右侧处有一个肩峰, 位置约在 610nm 处. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 发射位置主要在 604nm 而不在 610nm , 这种发射与 C 纳米材料的发射有很大的不同. 我们认为出现这种现象的原因在于: 在尺寸较小的 A, B 纳米材料中 Eu^{3+} 受到较强的晶场作用, 其 ${}^5\text{D}_0$ 和 ${}^7\text{F}_2$ 能级间的距离变宽; 导致 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 发射出现蓝移现象.

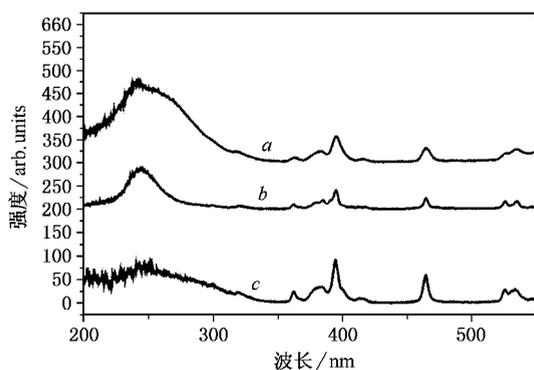


图 3 监测 604nm 波长的激发光谱

根据图 2 能得到, 随着退火温度的升高 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的跃迁发射增强. 这是不难理解的. 由于退火温度越高, 样品的结晶越好, 同时样品中对稀土离子发光有负面影响的羟基越少, 越使样品的发光增强.

为了弄清 ${}^5\text{D}_0$ 能级布居的来源, 监测了 604nm 的发光, 监测范围为 $200\text{—}550\text{nm}$, 得到如图 3 所示的激发光谱图.

从图 3 能够看到, ${}^5\text{L}_6$ 能级的布居对镧离子发光的贡献随退火温度的升高而增加. 这是由于退火温度越高, 因电荷补偿而出现的空位数目减少, 同时空位数目的减少对稀土离子发光的负面影响降低, 这更有利于 ${}^5\text{L}_6$ 能级的布居.

我们分别做了这三种样品的紫外辐照实验, 得到了 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 发射强度与照射时间之间的关系. 实验中所用紫外光的波长为 394nm , 每个样品的紫外照射时间均为 30min . 实验结果如图 4 所示. 当用紫外光对 $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 的三种纳米材料照射时, 发现荧光增强现象. 对紫外光照射后与照射前的样品发光强度比较, A, B 和 C 样品的发光增强分别为 9.8 和 3 倍. 也就是说, 在相同的照射时间、相同的激发波长条件下, 颗粒尺寸大的样品在紫外照射下荧光增强速度较慢, 颗粒尺寸小的样品荧光增强速

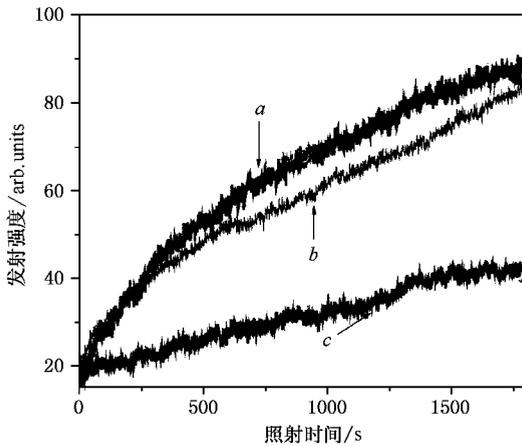


图4 相同掺杂浓度(1mol%)不同退火温度的样品的发射强度与紫外光照射时间的关系(紫外光波长为394nm,照射时间为1800s)

度较快.随着照射时间的延长,三种样品的发光还有继续增强的趋势.至于这种现象,我们将在以后的工

作中做进一步的研究.

4. 结 论

用394nm的紫外光激发掺1mol% Eu^{3+} 的在不同退火温度下制备的二氧化锆纳米材料,得到 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 发射不同.对于退火温度为600和800℃的样品,它们的发射在604nm处,而退火温度为1000℃的样品发射在610nm左右.随退火温度的提高 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的相对发射强度增强,这是由于退火温度越高,样品的结晶越好,样品中对稀土离子发光有负面影响的羟基越少,这使得样品的发光增强. $^5\text{L}_6$ 能级的布居对铕离子发光的贡献随退火温度的升高而增加;用近紫外光照射三种经不同退火温度处理的二氧化锆纳米材料,得到稀土离子 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 发射的发光逐渐增强,其中颗粒大的样品发光强度增加得慢,颗粒小的样品发光强度增加得快.

- [1] Harrison H D E, McLamed nt and Subbarao EC, 1962 *Electrochem. Soc.* **110** 23
- [2] Meleod HA 1986 *Thin Film Optical Filters 2nd edn* (Bristol: Hilger), 519
- [3] Thomas I M Proc 1994 *SPIE* **2288** 50
- [4] Weber M J 1986 *Laser Spectroscopy of Solids* (Spring, Berlin) **49** 189
- [5] Winnubst A J A *et al* 1989 *Euro-Ceramics* (London, UK) **1** 393
- [6] Urlacher C, Marco de Luca C, Bernstein E *et al* 1997 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** 999
- [7] E De la Rosa-Cruz, Diaz-Tores L A *et al* 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** L83
- [8] Pereyra-Perea E, Estrada MR and Garcia M 1998 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** L7
- [9] Liu H Q, Qin G S, Lin H Y, Qin W P *et al* 2002 *Chin. J. Lumin.* **23** 627
- [10] Liu H Q *et al* 2004 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **24**(1) X in Chinese [刘晃清等 2004 光谱学与光谱分析 **24**(1)]
- [11] Yang X J *et al* 2002 *Journal Of Chinese Rare Earth Society* **20** 531 (in Chinese) [杨秀建等 中国稀土学报 **20** 531]
- [12] Yin M, Krupa J C 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1859 (in Chinese) [尹民, Krupa J C 2000 物理学报 **49** 1859]
- [13] Yang X J, Shi C S and Xu X L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2871 (in Chinese) [杨秀建、施朝淑、许小亮 2002 物理学报 **51** 2871]
- [14] Peng H S, Song H W, Chen B J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2875 (in Chinese) [彭洪尚、宋宏伟、陈宝玖等 2002 物理学报 **51** 2875]

Luminescence of Eu^{3+} Ions in nanocrystalline zirconia *

Liu Huang-Qing¹⁾ Wang Ling-Ling¹⁾ Qin Wei-Ping²⁾

¹⁾ Applied Physics Department, Hunan University, Changsha 410082, China)

²⁾ Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

(Received 12 February 2003 ; revised manuscript received 7 April 2003)

Abstract

Nanocrystalline zirconia doped with 1 mol% Eu^{3+} was prepared by co-precipitation method, Its structure was characterized with x-ray diffraction (XRD), the grain size of the nanocrystals was about 10nm obtained by XRD and Scherrer ' equation. The luminescence of nanosized zirconia powders doped with Eu^{3+} ions was investigated under 394nm excitation, the emission of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition peaked at 604nm. Furthermore, an enhanced emission at 604nm induced by ultraviolet irradiation was observed for the nanosized zirconia powders doped with Eu^{3+} ions.

Keywords : zirconia, nanocrystal, Eu^{3+} ions, luminescence

PACC : 7855, 8120

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China, by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274082) and by the Item Foundation of Science and Technology office of Hunan (Grant No. 03GKY3118).