

Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶的燃烧合成及光致发光性质*

彭智伟 王玲玲† 刘晃清 黄维清 邹炳锁

(湖南大学应用物理系,长沙 410082)

(2006 年 4 月 14 日收到,2006 年 6 月 23 日收到修改稿)

采用柠檬酸作燃烧剂用燃烧合成法制备了 Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶.用 X 射线衍射仪(XRD)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和荧光分光光度计等对 Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶的结构、形貌和发光性能进行了分析.结果表明:不同柠檬酸与稀土离子配比(C/M)制备的样品经 800℃ 退火 1 h 后,均得到了纯立方相的 Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶,晶粒尺寸约为 30 nm,尺寸分布较窄,其中以 C/M = 1.0 时制备的纳米晶结晶性最好,发光强度最大.Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶主发射峰位置均在 612 nm 处(⁵D₀→⁷F₂ 跃迁),激发光谱中电荷迁移态发生红移,观察到 Gd³⁺ 向 Eu³⁺ 的有效能量传递.对柠檬酸与稀土离子配比(C/M)对结晶度、发光性质等的影响也进行了分析和讨论.

关键词:Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶,燃烧合成,光致发光

PACC:7865M,7855,7125W,8240P

1. 引言

近几年来,随着纳米科技的发展,以及场发射显示(FED)、等离子体显示(PDP)等技术对荧光粉性能提出更高的要求,人们对纳米级荧光粉的制备方法和光学性能的研究兴趣日益增加.Gd₂O₃:Eu³⁺ 材料由于具有较高的发光量子效率和较好的光谱特性,是一种优质的红色荧光粉,被广泛用于高清晰度电视、投影电视、平板显示、绿色照明工程等领域^[1].自 1964 年,Bril A 和 Wanmaker W L 共同研究 Gd₂O₃:Eu³⁺ 的荧光光谱^[2],发现 Gd³⁺ 和 Eu³⁺ 离子间存在有效的能量传递以来,Gd₂O₃:Eu³⁺ 发光材料已引起了人们广泛的关注^[2-11].迄今为止,合成亚微米级、纳米级 Gd₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉的方法主要有溶胶-凝胶法^[3]、沉淀法^[4,5]、冷冻干燥法^[6,7]、喷雾热分解法^[8,9]和燃烧法^[10]等,其中燃烧法由于制备的材料尺寸小、纯度高、化学稳定性好以及工艺简单、高效快捷等优点,在国内外被广泛用于制备各种氧化物和复合氧化物.从目前检索到的文献看,燃烧法中燃烧剂一般均采用甘氨酸^[12,13]、尿素^[14]等有机物,尚未见利用柠檬酸作燃烧剂制备 Gd₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉的报道.本文尝试采用柠檬酸作燃烧剂,在柠檬酸-硝酸

盐体系下制备了 Gd₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉纳米晶,研究了柠檬酸与稀土离子的比(C/M)、退火温度等因素对 Gd₂O₃:Eu³⁺ 结晶度、晶粒尺寸和发光性能的影响.采用 X 射线衍射仪、高分辨透射电子电镜等对所制备材料的结构、尺寸及形貌进行了表征,同时对所制备材料的光学性能也进行了分析和讨论.

2. 实验

实验中采用 Eu³⁺ 离子掺杂 5%(摩尔比)的比例将适量的 Gd₂O₃ 和 Eu₂O₃ 溶于浓硝酸制成硝酸盐溶液.根据柠檬酸 C 与稀土离子 M³⁺ 的比例(C/M),将适量柠檬酸溶于去离子水中,将两种溶液混合搅匀制成前驱体溶液,并置于电炉上加热.随着水分的蒸发,体系逐渐成黏稠状,最后发生自蔓延燃烧反应.燃烧持续约十几秒,燃烧完成后得到疏松的泡沫状粉末,粉末颜色随 C/M 的增加从白色逐渐向黑色转变.由于 C/M 较大时燃烧不完全,产物中残留大量的杂质,所以将所得到的粉末在 800℃ 退火处理,然后便得到实验所需的样品.值得注意的是:柠檬酸-硝酸盐体系与以往甘氨酸-硝酸盐相比,反应时间延长,反应剧烈程度降低,反应过程中没有产物被冲出反应釜,因此柠檬酸-硝酸盐体系更便于反应

* 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号 20050532013)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: llwang@hnu.cn

产物的收集。

采用 SIEMENS D-5000 X 射线衍射仪测量样品的 X 射线衍射谱, 研究样品的晶体结构及其晶粒尺寸。采用日本电子 JEM-3010 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察样品形貌并估算颗粒大小, 采用日立 F-2500 荧光分光光度计 (Xe 灯作激发光源) 测试样品的发射光谱和激发光谱, 研究其发光特性。

3. 结果与讨论

3.1. 样品的结构形貌分析

图 1 是不同 C/M 制备的样品经 800°C 退火 1 h 后的 X 射线衍射谱图。由图可见, 各样品的 X 射线衍射谱基本一致, 衍射峰的强度随 C/M 的增加先增加后降低, 其中以 $C/M = 1.0$ 时的衍射峰最强, 说明 $C/M = 1.0$ 的结晶性最佳, 各衍射峰位置与 JCPDS No. 43-1014 保持一致, 表明在不同 C/M 制备的样品均为立方相结构。燃烧剂柠檬酸含量的增加并没有改变样品的相结构, 只是对样品的结晶度产生了影响。这与甘氨酸-硝酸盐体系的情况不同, 在甘氨酸-硝酸盐体系中 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 出现了单斜相^[10]。 Gd_2O_3 在低温下立方相为稳定相, 高温下单斜相为稳定相^[15]。本实验中只出现立方相, 可能是柠檬酸-硝酸盐体系反应温度相对较低所造成的。

利用 Scherrer 公式^[16]: $D = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta$ 计算不同 C/M 制备的样品的晶粒大小, 结果表明: $C/M = 0.4, 0.67, 1.0, 1.33$ 时样品经 800°C 退火 1 h 后的晶

粒尺寸分别为 26 nm, 27 nm, 28 nm, 27 nm, 晶粒尺寸基本不变, 并没有随着 C/M 的增加而增大。这也与甘氨酸-硝酸盐体系的结果不同, 文献 [12] 中 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的晶粒尺寸随着甘氨酸与稀土离子比例的增加而增大。影响晶粒尺寸的因素主要是燃烧剂与稀土离子的比以及退火温度等^[12], 本文中在退火温度相同的条件下, C/M 对晶粒尺寸的影响不大。

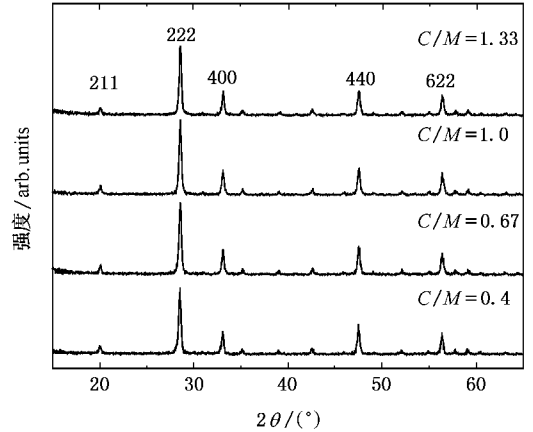


图 1 不同 C/M 制备的样品经 800°C 退火后的 XRD 图谱

图 2 是 $C/M = 1.0$ 制备的样品经 800°C 退火 1 h 后的透射电子显微镜形貌图。从图可知, 样品是由一些黏结在一起的方型小晶粒组成, 晶粒形状规则, 晶型完整, 说明样品结晶性好。晶粒尺寸在 30 nm 左右, 尺寸分布较窄, 与用 Scherrer 公式计算的结果基本一致。

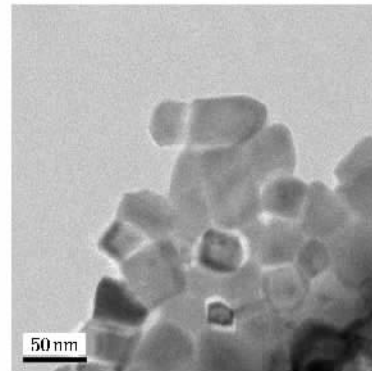
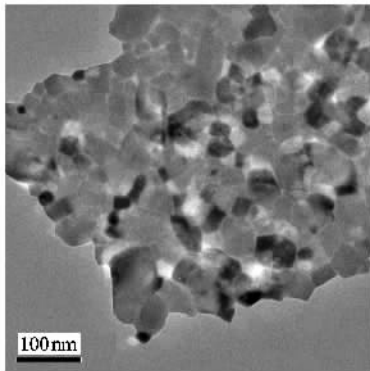


图 2 $C/M = 1.0$ 制备的样品经 800°C 退火 1 h 后的 TEM 图

3.2. 发光性能分析

图 3 是在不同 C/M 制备的样品经 800°C 退火

后, 用 394 nm 激发的发射光谱图。不同 C/M 下制备的样品的发射光谱图基本相同, 对应为典型的立方相中 Eu^{3+} 的发射光谱图。除 $C/M = 0.4$ 的样品在

624 nm 出现一个新的小发射峰外,其余样品各发射峰的位置基本一致,位置分别在 581 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁), 588.5 nm, 593 nm, 599 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁), 612 nm, 630 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁)等处,其中主发射峰出现在 612 nm 处.立方相的 Gd_2O_3 存在 S_6, C_2 两种格位^[17]. S_6 格位具有反演对称中心,磁偶极跃迁允许,电偶极跃迁禁戒; C_2 格位没有反演对称中心,电偶极跃迁允许.主峰出现在 612 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁),是电偶极跃迁.这表明 Eu^{3+} 主要占据 C_2 格位,处于非对称中心.发射峰的强度随着 C/M 的增加先增加后降低,以 $C/M = 1.0$ 时的发射强度最大,发射峰强度的变化可能是由样品的结晶度所引起的.结晶度对发光材料的光学性能的影响已有报道^[18],结晶越完全,晶型越完整,表面缺陷、无辐射驰豫中心越少,发射强度越大.从前面的 X 射线衍射分析可知当 $C/M = 1.0$ 时所得到的样品结晶性最好,而 $C/M = 1.0$ 时对应的发射强度最大.这与我们的分析相符.

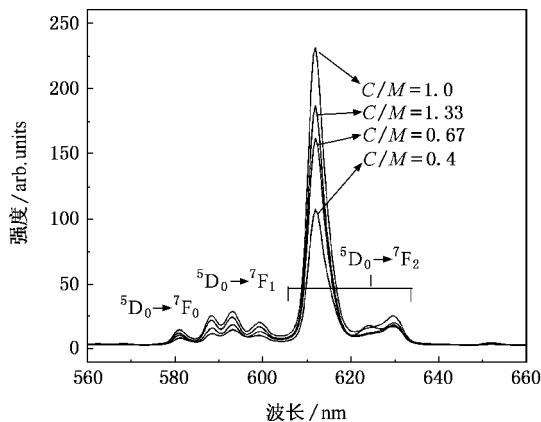


图 3 不同 C/M 制备的样品经 800℃ 退火后的发射光谱图 (394 nm 激发)

为了监测 612 nm 发射峰的来源,测量了不同 C/M 下制备的样品的激发光谱,结果发现,激发光谱是由占主导地位的 $Eu^{3+} - O^{2-}$ 电荷迁移态 (CTS), Gd^{3+} 的特征激发和 Eu^{3+} 的较高能级激发谱线组成.如图 4 所示, $C/M = 0.4$ 时电荷迁移态的位置在 258.5 nm 处,随着 C/M 增加,电荷迁移态的位置从 258.5 nm 向 262 nm 移动. Pires 等人报道了微米级 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 的电荷迁移态位置在 250 nm 处^[4],说明本文所制备的纳米级 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 的电荷迁移态发生了红移,这主要是由纳米微粒的表面与界面效应引起的晶格畸变造成的^[19].在纳米材料中 $Eu^{3+} - O^{2-}$ 间电子云较常规体材料更偏向于 Eu^{3+} ,受到激发

时,电子从 O^{2-} 到 Eu^{3+} 的迁移更易发生,所需的能量更少,导致电荷迁移态的位置发生红移.电荷迁移态的强度随着 C/M 增加先增加后降低,以 $C/M = 1.0$ 时强度最大,这也与结晶度有关.在图 4 中 274 nm 处观察到一个小肩峰,对应于 Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{9/2}$ 跃迁.用 274 nm 激发 $C/M = 1.0$ 制备的样品时,发现 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 的发射强度显著高于直接用 Eu^{3+} 离子能级(用 394 nm 激发)激发的发射强度,结果如图 5 所示,这说明 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 纳米晶中存在 Gd^{3+} 向 Eu^{3+} 的有效能量传递.

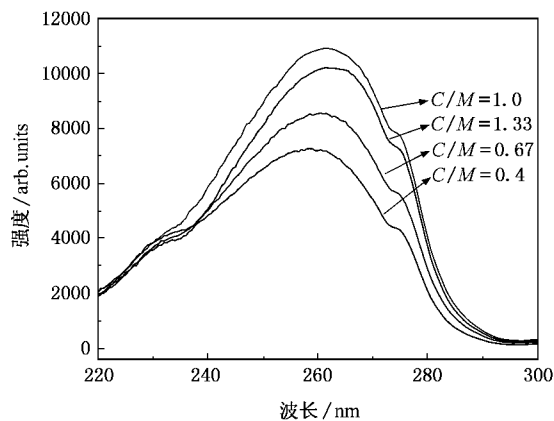


图 4 不同 C/M 制备的样品经 800℃ 退火后的激发光谱图(监测 612 nm)

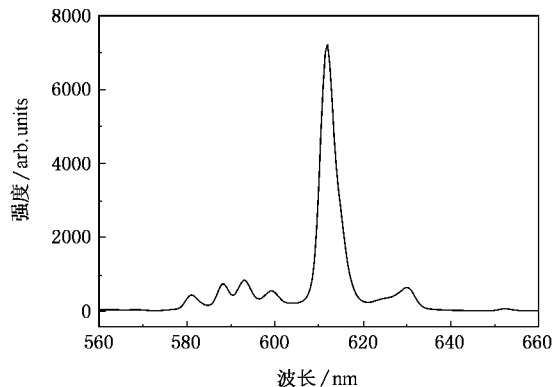


图 5 $C/M = 1.0$ 时制备的样品经 800℃ 退火后的发射光谱图 (274 nm 激发)

4. 结 论

本文采用柠檬酸作燃烧剂,在柠檬酸-硝酸盐体系中成功地制备出 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 纳米晶.在不同 C/M 制备的样品经 800℃ 退火后均得到了纯立方相的

$Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米晶, 晶粒尺寸约为 30 nm, 尺寸分布较窄. 测量 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 的发射光谱, 主发射峰均出现在 612 nm 处, 发光强度与结晶状况有较大的联系, 其中以 $C/M = 1.0$ 时的结晶度最好, 发射强度最大. 测量样品的激发光谱, 均观察到电荷迁移态发生红移和 Gd^{3+} 向 Eu^{3+} 的有效能量传递. 采用柠檬酸

作燃烧剂, 反应程度不如采用甘氨酸剧烈, C/M 对相结构、晶粒尺寸的影响不大, 这与柠檬酸-硝酸盐体系的反应温度相对较低有关. 燃烧法采用柠檬酸作燃烧剂制备的材料晶粒尺寸小、纯度高、操作简单、易于收集, 是制备各种纳米级氧化物和复合氧化物的有效方法, 具有广阔的应用前景.

- [1] Kang Y C , Park S B , Lenggoro I W , Okuyama K 1999 *J. Phys. Chem. Solids* . **60** 379
- [2] Bril A , Wanmaker W L 1964 *J. Electrochem. Soc.* **111** 1363
- [3] Park J C , Moon H K , Kim D K , Byeon S H , Kim B C , Suh K S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2162
- [4] Pires A M , Santos M F , Davolos M R , Stucchi E B 2002 *J. Alloys Comp.* **344** 276
- [5] Bazzi R , Flores M A , Louis C *et al* 2004 *J. Colloid Interface Sci.* **273** 191
- [6] Mercier B , Dujardin C , Ledoux G , Louis C , Tillement O , Perriat P 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 650
- [7] Louis C , Bazzi R , Flores M A *et al* 2003 *J. Solid State Chem.* **173** 335
- [8] Kim E J , Kang Y C , Park H D , Ryu S K 2003 *Mater. Res. Bull.* **38** 515
- [9] Milosevic O , Mancic L , Jordovic B , Maric R , Ohara S , Fukui T 2003 *J. Mater. Process. Technol.* **143** 501
- [10] Sun L D , Yao J , Liu C H , Liao C S , Yan C H 2000 *J. Lumin* **87** 447
- [11] Liu C X , Zhang J H , Lü S Z , Liu J Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3945 [刘春旭、张家骅、吕少哲、刘俊业 2004 物理学报 **53** 3945]
- [12] Tao Y , Zhao G W , Zhang W P , Xia S D 1997 *Mater. Res. Bull.* **32** 501
- [13] Meng Q Y , Chen B J , Zhao X X , Yin B , Wang X J , Xu W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2623 [孟庆裕、陈宝玖、赵晓霞、颜斌、王晓君、许武 2006 物理学报 **55** 2623]
- [14] Zych E , Karbowiak M , Domagala K , Hubert S 2002 *J. Alloys Comp.* **341** 381
- [15] Gschneidner G B , Eyring L 1979 *Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earth* . **3** 337
- [16] Yu H , Zhao L J , Meng J , Liang Q , Yu X Y , Tang B Q , Xu J J 2005 *Chin. Phys.* **14** 1799
- [17] Buijs M , Meyrink A , Blasse G 1987 *J. Lumin* **37** 9
- [18] Igarashi T , Ihara M , Kusunoki T , Ohno K , Isobe T , Senna M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1549
- [19] Williams D K , Bihari B , Tissue B M , Mchale J M 1998 *J. Appl. Phys.* **102** 916

Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ *

Peng Zhi-Wei Wang Ling-Ling[†] Liu Huang-Qing Huang Wei-Qing Zou Bing-Suo

(Department of Applied Physics ,Hunan University , Changsha 410082 , China)

(Received 14 April 2006 ; revised manuscript received 23 June 2006)

Abstract

Nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ was prepared by modified combustion synthesis using citric acid as the fuel and metal nitrates as oxidants. By using X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and fluorescence spectrophotometry , the structural , morphological and luminescent properties of the nanocrystals were investigated. The results showed that $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystal with pure cubic phase was produced after the samples prepared using different citric acid-to-metal nitrate (C/M) molar ratios were calcined at 800°C for 1 hour. The grain size was approximately 30 nm and the size distribution was narrow. The $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals with C/M ratio 1.0 had the best crystallinity and strongest photoluminescence. The main emission peak of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystal was 612 nm , being attributed to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition. The charge transfer state had an obvious red shift in the excitation spectrum. The efficient energy transfer from Gd^{3+} to Eu^{3+} was also observed. In addition , the influences of C/M molar ratio on crystallinity and luminescent properties were studied and discussed.

Keywords : nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, combustion synthesis , photoluminescence

PACC : 7865M , 7855 , 7125W , 8240P

* Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20050532013).

[†] Corresponding author. E-mail : llwang@hnu.cn