

# NaREO<sub>2</sub> (RE = Lu, Y) 的制备及其结构的研究\*

郭如旺 郭常新† 吴 笛

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2007 年 3 月 31 日收到, 2007 年 4 月 29 日收到修改稿)

用高温固相法制备了 NaLuO<sub>2</sub> 和 NaYO<sub>2</sub> 晶体粉末. 制备纯相的 NaLuO<sub>2</sub> 粉体晶体困难, 而制备纯相 NaYO<sub>2</sub> 粉体晶体相对容易. 为了测定 NaLuO<sub>2</sub> 产物中含少量 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不纯相的量, 用 X 射线衍射绝对法确定了样品中这两者的重量比和谱峰比的关系, 得到了绝对法常数  $k_{\text{NaLuO}_2}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}$  为 3.8. 通过改变反应条件(温度、时间、配比、以及助熔剂等)的二次煅烧法找到了制得了纯相的 NaLuO<sub>2</sub> 粉体晶体的最佳反应条件是将摩尔比 200:100:7 的反应物 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及助熔剂 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 混合, 在双坩锅中于 850℃ 的马弗炉中煅烧 3 h, 产物水洗后再加 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 二次煅烧. 制得的 NaLuO<sub>2</sub> 粉末晶体为六角结构, 空间群为  $R\bar{3}m$ , 晶胞参数 ( $a = 0.3335 \text{ nm}$ ,  $c = 1.6545 \text{ nm}$ ). 对 NaLuO<sub>2</sub> 的 XRD 分析表明, 实验中 NaLuO<sub>2</sub> 样品的 XRD 谱比 JCPDS23-0684 (NaLuO<sub>2</sub>) 卡片中 XRD 谱多一条 (006) 面衍射峰, 且卡片中标定的 (007) (111) 和 (117) 峰的指定应纠正为 (104) (110) 和 (024). Eu<sup>3+</sup> 分别掺入 NaLuO<sub>2</sub> 和 NaYO<sub>2</sub> 中, 由于 Eu<sup>3+</sup> 在晶格中所处对称性位置不同, 使得它们的发光光谱不同. NaLuO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup> 的点对称性有反演中心  $i$ ) 发光主峰在 590 nm 附近是 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁, 为磁偶极发射, 而 NaYO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (Eu<sup>3+</sup> 的点对称性无反演中心  $i$ ) 发光主峰在 610 nm 附近是 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 跃迁, 为电偶极发射.

关键词: NaLuO<sub>2</sub>, NaYO<sub>2</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XRD 定量分析, 稀土发光

PACC: 8120E, 6110M, 7855H, 3350D

## 1. 引言

ABX<sub>2</sub> 型化合物 ( $A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ;  $B = \text{RE}^{3+}$ ;  $X = \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}$ ) 由于其在发光和磁学材料<sup>[1]</sup>方面的应用, 近些年来, 受到了广泛的关注. 例如 Eu<sup>3+</sup> 取代 NaLuO<sub>2</sub> 中 Lu<sup>3+</sup> 占据反演对称中心格位, 而取代 NaGdO<sub>2</sub> 中 Gd<sup>3+</sup> 占据非反演对称中心格位. 由此可以研究 Eu<sup>3+</sup> 在有无反演中心位置上的发光差异. Brixner<sup>[2]</sup> 在上世纪 60 年代对 Eu<sup>3+</sup> 掺杂的 ABO<sub>2</sub> ( $A = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ ;  $B = \text{Y}, \text{Gd}$ ) 的发光光谱以及 Eu<sup>3+</sup> 浓度与发光强度的关系进行过研究. 除稀土离子作为激活剂外, 过渡族离子作为激活剂的发光性质的研究也有过报道. 例如 Van der Steen 等<sup>[3]</sup> 上世纪 80 年代对 Bi<sup>3+</sup> 掺杂的 LiREO<sub>2</sub> 和 NaREO<sub>2</sub> ( $RE = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) 的发光性能进行了研究, 指出随着化合物中稀土元素的改变, Bi<sup>3+</sup> 在基质中的发光有很大的变化. Gemer 等<sup>[4]</sup> 做过近红外光激发下, Er<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>

共掺杂于 NaYS<sub>2</sub> 的吸收和上转换发光性质的研究.

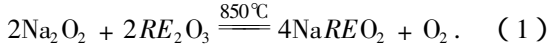
但 NaREO<sub>2</sub> ( $RE$  为稀土元素) 型化合物的制备, 尤其纯相 NaLuO<sub>2</sub> 的制备比较困难. 1971 年 Bruesch 等<sup>[5]</sup> 报道过 550℃ 下, 通过 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高温固相反应制备 NaREO<sub>2</sub> ( $RE = \text{Y}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Yb}$ ). 我们重复此种制备方法后发现, 产物中只有少量的 NaREO<sub>2</sub>. Barker 等<sup>[6]</sup> 通过高温固相反应法 (反应温度 590℃—940℃) 用 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 分别与 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应来制备 NaREO<sub>2</sub> ( $RE = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ). 我们发现 Barker 等制备的 NaREO<sub>2</sub> 中不包括 NaLuO<sub>2</sub>, 这可能是 NaLuO<sub>2</sub> 相对其他稀土此类化合物的制备较为困难. 同时我们验证了 Barker 等提出的三种方法, 发现后两种方法所得样品含大量杂相, 第一种方法杂相较少. 本文的目的是要找到制备纯相 NaLuO<sub>2</sub> 晶体粉末的方法. 为确定杂相的比例, 我们建立了 NaLuO<sub>2</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> XRD 定量分析方法. 最后对稀土掺杂的纯相 NaREO<sub>2</sub> 的发光性能进行了研究.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50332050) 资助的课题.

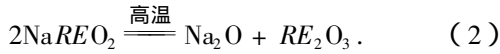
† 通讯作者, E-mail: guocx@ustc.edu.cn

## 2. 实 验

用高温固相法来制备  $\text{NaREO}_2$  ( $RE = \text{Lu}, \text{Y}$ ) 晶体粉末. 反应方程式如下:



由于  $\text{RE}_2\text{O}_3$  熔点大多高于  $2000^\circ\text{C}$ , 所以在高温固相反应中, 温度过低会有未反应的  $\text{RE}_2\text{O}_3$  剩余. 但过高的温度  $\text{NaREO}_2$  会发生分解, 再生成  $\text{RE}_2\text{O}_3$ :



而且温度越高分解越快. 可见在制备  $\text{NaREO}_2$  过程中会有部分  $\text{RE}_2\text{O}_3$  反应不全, 所以选择一个好的助熔剂、温度、时间和配比对纯相的  $\text{NaREO}_2$  的制备是极为重要的.

将一定比例的  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (分析纯), 4N 纯度的  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $RE = \text{Lu}, \text{Y}$ ) 和助熔剂 ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 混合物 3 g 放于玛瑙研磨中, 充分混合研磨后放入 10 ml 陶瓷小坩埚中, 再外套一个 50 ml 陶瓷大坩埚, 放入设定好温度的马弗炉中, 反应一定时间后取出, 冷却后, 用去离子水清洗剩余的钠盐. 放入烘箱中烘干后研磨即可得到产物样品.

制备纯相的  $\text{NaLuO}_2$  较难, 而制备纯相的  $\text{NaYO}_2$  较容易. 为了制备纯相的  $\text{NaLuO}_2$ , 在制备中改变反应物  $\text{Na}_2\text{O}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的摩尔比  $n$  (1, 1.5, 2, 2.5, 3), 助熔剂的类型, 煅烧的时间 ( $t$ : 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h) 和煅烧的温度  $T$  ( $650^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$ ) 来制备多组样品, 从中选择出制备纯相  $\text{NaLuO}_2$  的最佳配比, 合适的助熔剂, 煅烧时间和煅烧温度. 而  $\text{NaYO}_2$  的制备方法同  $\text{NaLuO}_2$  类似, 但不加助熔剂. 制备时, 反应物  $\text{Na}_2\text{O}_2$  比  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的摩尔数过量一倍 ( $n = 2$ ), 置于 10 ml 小坩埚外套 50 ml 大坩埚中, 在  $850^\circ\text{C}$  马弗炉中煅烧 3 h 后取出冷却, 经水洗, 烘干, 研磨后不需要通过二次煅烧, 得到的样品通过 XRD 测定, 是纯  $\text{NaYO}_2$ , 没有发现混有  $\text{Y}_2\text{O}_3$  相. 纯相  $\text{NaYO}_2$  的制备相对纯相  $\text{NaLuO}_2$  的制备要容易一些, 可能是  $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Lu}^{3+}$  的离子半径不同的缘故. 因为  $\text{Lu}^{3+}$  的离子半径小于  $\text{Y}^{3+}$ , 使得稀土氧化物中  $\text{Lu}-\text{O}$  键长较短, 结合能较大, 化学性能较稳定, 因而要破坏  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  中  $\text{Lu}-\text{O}$  键生成新的物质较难.

用日本理学电机公司生产的 D/MAX-rA 型铜靶  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) X 射线衍射仪对样品进行 X

射线衍射 (XRD) 谱分析. 光致发光是由苏州第四光学仪器厂 WDG05-II 型平面光栅单色仪测量的, 激发光是紫外灯的 254 nm 波长的紫外光.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 用 XRD 作样品成分的定量分析

#### 3.1.1. X 射线粉末衍射实验

图 1 给出了  $\text{Na}_2\text{O}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  摩尔比 2:1,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  为助熔剂在  $850^\circ\text{C}$  的马弗炉中煅烧 1 h 后取出, 经冷却, 水洗, 烘干得到的样品 *a* 的 XRD 图谱. 对比 XRD 的 PDF 卡片 JCPDS43-1021 ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) 和 JCPDS23-0684 ( $\text{NaLuO}_2$ ), 图中除一个很小的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的主峰 (222) (图中 \* 表示) 外, 其余都是  $\text{NaLuO}_2$  谱线, 其中 (104), (003), (012), (101) 面的衍射峰较强 (见图 1). 从图谱中可以看到衍射峰主要是六角晶系结构  $\text{NaLuO}_2$  的 XRD 衍射峰; 在改变温度, 时间, 配比, 助熔剂等条件下, 制得大多数样品都会有一个小的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  衍射峰 (222). 这表明要制得不含  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的纯相  $\text{NaLuO}_2$  是很难的. 但是, 在 XRD 谱中的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  小峰到底对应多少  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的含量, 需进行  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的 XRD 定量分析.

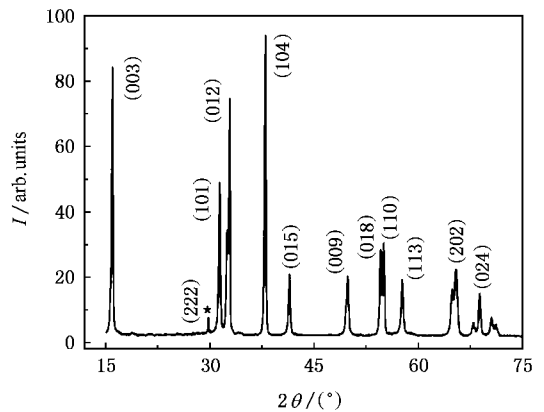


图 1  $\text{NaLuO}_2$  样品 *a* 的 XRD 图谱

#### 3.1.2. 绝标法定量计算样品成分

为了从 XRD 谱中两种成分强峰的峰强比求出这两种成分的重量比, 可以用 X 射线粉末衍射定量分析法中的绝标法<sup>[7]</sup>, 该方法不需外加标准物质, 以  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  相为自身的标准. 取制得的较纯  $\text{NaLuO}_2$  样品 *k* (制备条件同 *a*, 只是改变煅烧时间为 3 h), 其中仅含极微量的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . 取样品 *b* 0.6 g, 分为等量的三份, 分别掺入  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的量为 0, 0.05 和 0.2 g, 测其

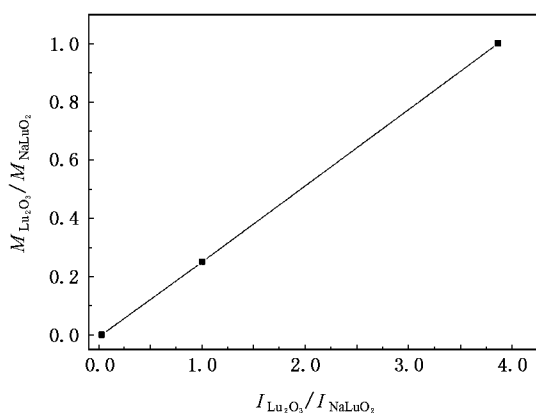


图2  $M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/M_{\text{NaLuO}_2}$  和  $I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2}$  关系图

XRD 谱图. 以  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  主峰 (222) 面衍射谱线和邻近强峰  $\text{NaLuO}_2$  (012) 面衍射谱线作为该两峰峰强比的定标谱线. 随着  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  量的加入不同, 两条定标谱线的强度比也相应发生改变 (变化关系如表 1 所示). 严格来说, 对两种成分的 XRD 定量成分分析中, 应该由两条定标谱线的积分面积来确定. 但由于我们样品的粒径是微米级的, 谱峰很窄, 测量积分面积误差较大, 并由于本实验几个样品的晶粒尺寸接近, 因此用谱峰代替积分面积来定量确定两者的重量比不引起明显误差. 若  $I_{\text{NaLuO}_2}$  和  $I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}$  分别为  $\text{NaLuO}_2$  (012) 面衍射谱线和  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  主峰 (222) 面衍射谱线的峰值强度,  $M_{\text{NaLuO}_2}$  和  $M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}$  分别为样品中  $\text{NaLuO}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的重量, 在样品中忽略非晶和其他相的情况下,  $I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2}$  与  $M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/M_{\text{NaLuO}_2}$  成正比关系, 比例系数为  $k_{\text{NaLuO}_2}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}$ , 即有绝标法公式<sup>[8]</sup>

$$I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2} = k_{\text{NaLuO}_2}^{\text{Lu}_2\text{O}_3} (M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/M_{\text{NaLuO}_2}), \quad (3)$$

$$M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/M_{\text{NaLuO}_2} = (k_{\text{NaLuO}_2}^{\text{Lu}_2\text{O}_3})^{-1} (I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2}), \quad (4)$$

其中绝标法常数  $k_{\text{NaLuO}_2}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}$  对该材料和已选定的定标谱线为一常数. 用标准样品组先确定出  $k_{\text{NaLuO}_2}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}$  后, 又测得待测样品的  $I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2}$ , 可代入绝标法公式算出两相的相对重量比.

### 3.1.3. $k_{\text{NaLuO}_2}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}$ 常数的确定

从样品 *b* 中掺入不同量  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , 所得 XRD 谱中  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  主峰和  $\text{NaLuO}_2$  (012) 面衍射峰强度比与掺入浓度之关系的表 1 可见, 未掺入  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的样品 *b* 中  $I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2}$  为 0.025, 不为零, 说明此时该样品中含

有少量  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . 由表 1 的数据,  $I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2}$  和  $M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/M_{\text{NaLuO}_2}$  的关系如图 2 所示. 此图可见,  $I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2}$  和  $M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/M_{\text{NaLuO}_2}$  的关系为很好的线性关系. 该直线稍微偏离原点, 在横坐标上的截距为 0.00835, 直线满足

$$M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/M_{\text{NaLuO}_2} = 0.2608 I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2} - 0.00835. \quad (5)$$

直线偏离原点同时表明, 样品 *b* 中含有少量的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  相, 为从 (5) 式求出 (3) 式中的  $k_{\text{NaLuO}_2}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}$ , 设 *b* 样品中含 *w* 克  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , 和样品 *b* 的重量比为 *k* ( $k = w/M_{\text{NaLuO}_2}$ ), 则在混合样品中, 真正的  $\text{NaLuO}_2$  相和  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  相的重量为  $M'_{\text{NaLuO}_2}$  和  $M'_{\text{Lu}_2\text{O}_3}$ , 有如下关系式:

$$M'_{\text{NaLuO}_2} = M_{\text{NaLuO}_2} - w = M_{\text{NaLuO}_2} - kM_{\text{NaLuO}_2},$$

$$M'_{\text{Lu}_2\text{O}_3} = M_{\text{Lu}_2\text{O}_3} + w = M_{\text{Lu}_2\text{O}_3} + kM_{\text{NaLuO}_2}.$$

因此

$$\begin{aligned} M'_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/M'_{\text{NaLuO}_2} &= \frac{M_{\text{Lu}_2\text{O}_3} + kM_{\text{NaLuO}_2}}{M_{\text{NaLuO}_2} - kM_{\text{NaLuO}_2}} \\ &= \frac{1}{1-k} \left( \frac{M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}}{M_{\text{NaLuO}_2}} + k \right). \quad (6) \end{aligned}$$

将 (5) 式代入 (6) 式有

$$M'_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/M'_{\text{NaLuO}_2} = \frac{1}{1-k} \left( 0.2608 \frac{I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}}{I_{\text{NaLuO}_2}} - 0.00835 + k \right), \quad (7)$$

当  $I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2} = 0$  时,  $M'_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/M'_{\text{NaLuO}_2}$  应该为 0, 所以

$$k = 0.00835. \quad (8)$$

表明样品 *b* 中含有 0.835% 的  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , 将 (8) 式代入 (7) 式修正后直线方程为

$$M'_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/M'_{\text{NaLuO}_2} = 0.263 I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2}. \quad (9)$$

对比 (4) 式, 可求出样品的绝标法常数  $k_{\text{NaLuO}_2}^{\text{Lu}_2\text{O}_3}$  为 3.8. 这表明在 XRD 谱中,  $I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}$  要除以 3.8 再与  $I_{\text{NaLuO}_2}$  比才是  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  和  $\text{NaLuO}_2$  的质量比.

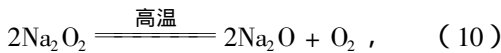
表 1 样品 *b* 中掺入不同量  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  所得 XRD 谱  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  主峰 (222) 和  $\text{NaLuO}_2$  (012) 面衍射峰强度比

$M_{\text{掺入Lu}_2\text{O}_3}/M_{\text{样品b}}$	0	0.25	1
$I_{\text{Lu}_2\text{O}_3}/I_{\text{NaLuO}_2}$	0.025	1	3.864

## 3.2. 确定制备纯相 $\text{NaLuO}_2$ 结构的条件

### 3.2.1. 配比的影响

按照制备样品 *a* 的方法,改变反应物  $\text{Na}_2\text{O}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  摩尔比  $n$  为 1, 1.5, 2, 2.5, 3 同时把反应时间改为 3 h 一次煅烧制备样品,测出不同配比下样品的 XRD 图中  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  主峰(222)面和  $\text{NaLuO}_2$ (012)面峰强比,计算出  $\text{NaLuO}_2$  占产物重量的百分比  $N$ (如图 3 所示).可以看出,从按照反应方程式(1)的摩尔比( $n=1$ )到  $\text{Na}_2\text{O}_2$  过量一倍( $n=2$ ),随着  $\text{Na}_2\text{O}_2$  量的增加,产物中  $\text{NaLuO}_2$  含量从 85% 增加到 98%;而  $n > 2$  时,随着反应物中  $\text{Na}_2\text{O}_2$  量的增加, $N$  逐渐变小.值得注意的是:一般认为,只有反应物 *A* 和 *B* 的化学反应中,其他条件不变的情况下,随着一种反应物 *A* 量的增加,另一种反应物 *B* 得以充分反应,导致最终剩余 *B* 的量减小.这与我们  $1 < n < 2$  段实验结果符合.当  $n$  的值从 1 升到 2 时,虽然此时  $n > 1$ ,但  $\text{Na}_2\text{O}_2$  气化的原因,参与反应的  $\text{Na}_2\text{O}_2$  量并不是全部的加入量,所以随  $\text{Na}_2\text{O}_2$  量的上升, $\text{Lu}_2\text{O}_3$  剩余的量继续减小.但在  $n \geq 2$  时,结果恰恰相反,随着  $\text{Na}_2\text{O}_2$  量的增加,产物中  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  量也相应增加.由于  $\text{Na}_2\text{O}_2$  在高温下有如下分解反应:



此时有大量的  $\text{O}_2$  生成,即反应式(1)的右端产物增加,阻止了正向反应的进行,使得最后剩余  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  量增加.另外一个原因是  $\text{O}_2$  的生成使得小坩锅中气态的  $\text{Na}_2\text{O}_2$  压强下降,导致  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  未充分反应,剩余  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  量因而增加.

### 3.2.2. 温度的影响

按照制备样品 *a* 的方法,改变反应温度为  $650^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$ ,同时改变反应时间为 3 h,所得样品  $N$  随温度变化的关系(如图 4 所示).由图可见,在  $650^\circ\text{C}$  至  $850^\circ\text{C}$  之间随温度升高,产物中  $\text{NaLuO}_2$  的相增加,说明反应结晶状况变好.而高于  $850^\circ\text{C}$ ,温度升高,产物中  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  相的比例增多.为解释这一现象,在对先前所做的较纯的  $\text{NaLuO}_2$  在  $850^\circ\text{C}$  和  $1050^\circ\text{C}$  炉中烧 0.5 h 发现  $\text{NaLuO}_2$  高温下会发生分解反应(2),而且随温度升高分解加快.在  $850^\circ\text{C}$  炉中烧 0.5 h 后会有 5% 左右  $\text{NaLuO}_2$  发生分解,煅烧温度升到  $1100^\circ\text{C}$ ,反应时间不变,则会有 30% 左右  $\text{NaLuO}_2$  发生分解.可见高于  $850^\circ\text{C}$  温度下,  $\text{NaLuO}_2$  生成速度会小于分解速度,这就解释了高于  $850^\circ\text{C}$  后随温度升高,最终  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  相的比例增加的原因.

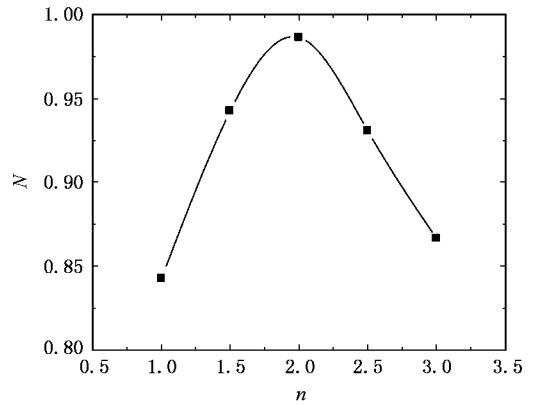


图 3 反应物  $\text{Na}_2\text{O}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  摩尔比  $n$  对产物中  $\text{NaLuO}_2$  重量百分比  $N$  的影响

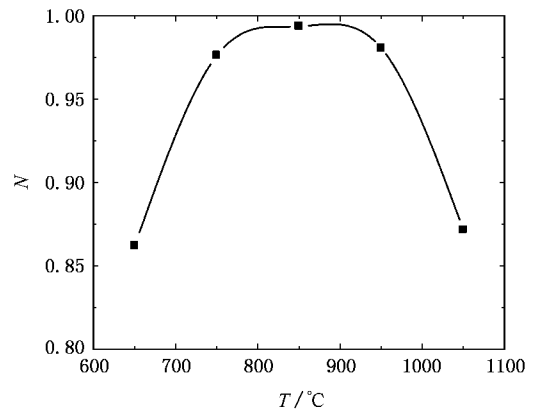


图 4 煅烧温度对产物中  $\text{NaLuO}_2$  重量百分比  $N$  的影响

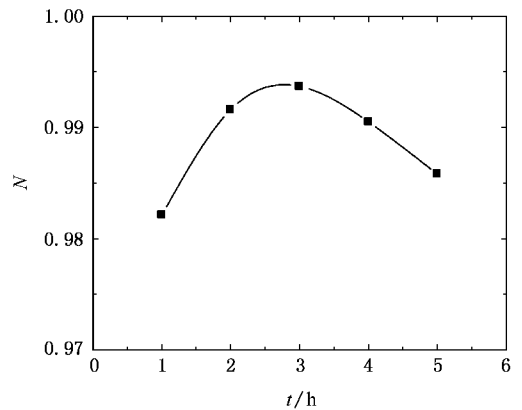


图 5 煅烧时间对产物中  $\text{NaLuO}_2$  重量百分比  $N$  的影响

### 3.2.3. 时间的影响

按照制备样品 *a* 的方法,改变反应时间为 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h,得到产物中  $\text{NaLuO}_2$  含量  $N$  与时间  $t$  的关系(如图 5 所示).由图可知,在  $0 \rightarrow 3$  h 之

间 随时间变长,生成的  $\text{NaLuO}_2$  量变多,说明这段时间(1)反应的反应速率快于(2)反应,而 3 h 之后随反应时间变长,生成的  $\text{NaLuO}_2$  分解反应(2)增大,甚至快于(1)反应,使得产物中  $\text{NaLuO}_2$  相的量反而减少。

### 3.2.4. 气氛的影响

由于小坩埚不是完全密闭的,所以高温下气化

表 2 气氛的变化与反应产物中  $\text{NaLuO}_2$  重量百分比  $N$  的关系

助熔剂	配比(摩尔比 $n$ )	温度/°C	时间/h	气氛(外围有无大坩埚)	样品中 $\text{NaLuO}_2$ 纯度/%
无	2:1	850	3	有	98.97
无	2:1	850	3	无	98.64

### 3.2.5. 助熔剂的影响

$\text{Lu}_2\text{O}_3$  熔点很高,选择合适的助熔剂会降低反应温度,加快(1)式反应,对提高产物中  $\text{NaLuO}_2$  相纯度起到一定的促进作用。使用  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作助

表 3 助溶剂的变化及有无与反应产物中  $\text{NaLuO}_2$  重量百分比  $N$  的关系

助熔剂	反应物摩尔比 $n$	温度/°C	时间/h	气氛(外围有无大坩埚)	样品中 $\text{NaLuO}_2$ 纯度/%
无	2:1	850	3	有	98.99
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	2:1	850	3	有	99.33
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	2:1	850	3	有	99.28

### 3.2.6. 二次煅烧

为了进一步提高产物中  $\text{NaLuO}_2$  相纯度,可以采用二次煅烧的办法,即对第一次得到的样品 1 g 中再加入 0.2 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  和 0.02 g  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,在第一次的条件下烧 15—60 min。第一次反应后得到的  $\text{NaLuO}_2$  重量百分比 98.76% 的样品二次反应后,可提高到 99.16% 左右。由于  $\text{NaLuO}_2$  存在分解反应,所以通过第三、四次反应提高  $\text{NaLuO}_2$  相纯度,就变得很难。

综合以上,我们确定了制备纯相  $\text{NaLuO}_2$  的条件是原料  $\text{Na}_2\text{O}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (摩尔比为 2:1),以  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (占原料重量百分比 2%) 为助熔剂,放入双坩埚内,在 850°C 的马弗炉中反应 3 h 后再通过二次煅烧可以制得纯相的  $\text{NaLuO}_2$  晶体粉末。

### 3.3. 结构和 XRD 图谱分析

测得的纯相  $\text{NaLuO}_2$  和  $\text{NaYO}_2$  的 XRD 图谱如图 6 所示( $\text{NaLuO}_2$  详细的衍射数据见表 4)。与 PDF 卡片 JCPDS 70-1422 对照可知,所制得的  $\text{NaYO}_2$  晶体粉末属单斜晶系,且衍射峰位和各个面的峰强比都与卡片中的数据符合。而  $\text{NaLuO}_2$  与  $\text{NaREO}_2$  [ $RE = \text{Cr}, \text{In}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ ] 一样为  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  结构,属于六角晶

了的  $\text{Na}_2\text{O}_2$  会溢出小坩埚,为阻止气态  $\text{Na}_2\text{O}_2$  的外逸,在 10 ml 小坩埚外面再套一个 50 ml 大坩埚。其带来的影响如表 2 所示,可见在该条件下,气氛对最后产物中  $\text{NaLuO}_2$  重量百分比的影响不是很大。这可能是由于其他条件已为最优条件,没有外套大坩埚时已经制得很纯的  $\text{NaLuO}_2$  晶体粉末了。

熔剂和无助熔剂对最后产物中  $\text{NaLuO}_2$  重量百分比的影响如表 3 所示,可见  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  作为助熔剂对产物中  $\text{NaLuO}_2$  相纯度的提高是有积极作用的。

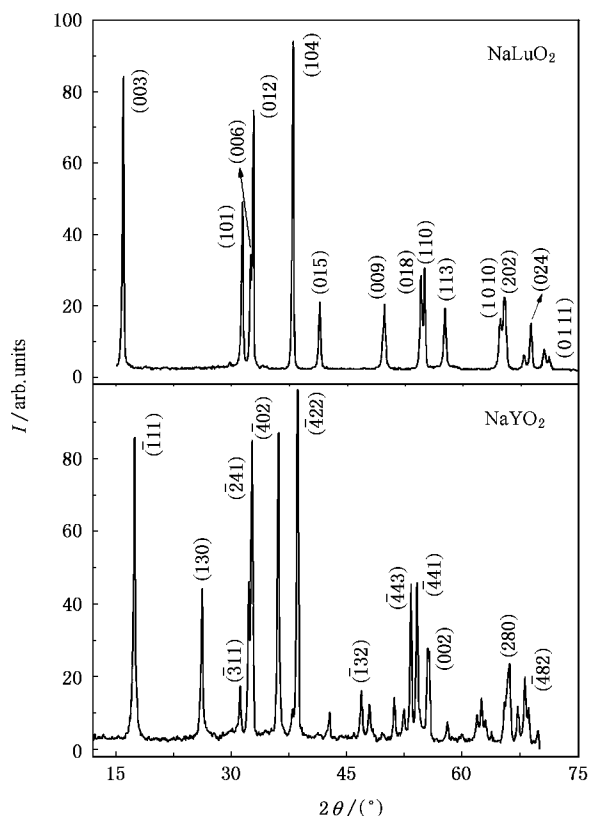


图 6 纯相  $\text{NaLuO}_2$  和  $\text{NaYO}_2$  的 XRD 图谱

系, Van Dijk 等<sup>[9]</sup>通过  $\text{KCeS}_2$  单晶, 得出该类结构空间群为  $R\bar{3}m$ . 与 JCPDS 23-0684 卡片中不同的是, 我们所得的  $\text{NaLuO}_2$  样品 XRD 图谱中可以明显看到 (006) 面衍射峰, 而且各个面的峰强比与卡片给出的数据存在很大差异. 另外在卡片中标定的 (007), (111) (117) 面, 通过计算尽管满足 XRD 测得的面间距要求, 但不满足六角晶系的布拉格反射条件 ( $-h+k+l=3n$ , 其中  $n$  为整数), 我们将其改正为既满足面间距, 同时又满足布拉格反射条件的 (104) (110) (024) 面. 而我们制得的纯相  $\text{NaLuO}_2$  的 XRD 衍射峰位置通过 Jean Laugier 等人设计的晶体数据分析程序 Chekcell 软件拟合得到其为六角晶系, 晶胞参数为 ( $a = 0.3335 \text{ nm}$ ,  $c = 1.6545 \text{ nm}$ ) 与 JCPDS 23-0684 卡片中 ( $a = 0.332 \text{ nm}$ ,  $c = 1.652 \text{ nm}$ ) 略有不同, 但  $c/a$  基本一致.

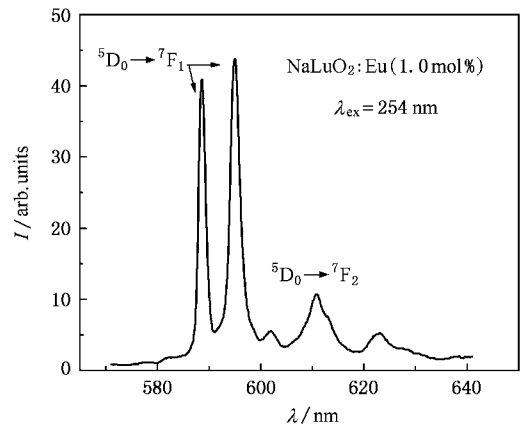
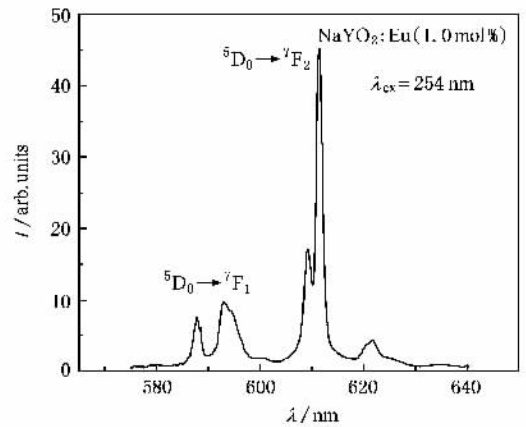
表 4  $\text{NaLuO}_2$  XRD 谱图参数

$d_{\text{obs}}/\text{nm}$	$d_{\text{cacl}}/\text{nm}$	(hkl)	$I/I_0$
0.55348	0.5515	0 0 3	92
0.28466	0.28452	1 0 1	52
0.27610	0.27575	0 0 6	36
0.27283	0.27268	0 1 2	82
0.23660	0.23680	1 0 4	100
0.21792	0.21759	0 1 5	21
0.18295	0.18383	0 0 9	20
0.16823	0.16815	0 1 8	29
0.16682	0.16675	1 1 0	31
0.15964	0.15961	1 1 3	19
0.14366	0.14356	1 0 10	15
0.14258	0.14226	2 0 2	23
0.13802	0.13787	0 0 12	5
0.13634	0.13634	0 2 4	14
0.13347	0.13334	0 1 11	6
0.13233	0.13235	2 0 5	4

### 3.4. $\text{Eu}^{3+}$ 激活的 $\text{NaLuO}_2$ 和 $\text{NaYO}_2$ 发光光谱

摩尔比为 2:1:0.01 的反应物  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE} = \text{Lu}, \text{Y}$ ) 和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 在以  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  为助熔剂的  $850^\circ\text{C}$  马弗炉中煅烧 3 h 后取出, 经冷却, 水洗, 烘干得到的  $\text{NaYO}_2:\text{Eu}^{3+}$  (1.0 mol%) 样品和经过二次煅烧得到的  $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}^{3+}$  (1.0 mol%) 样品, 在 254 nm 激发光激发下, 测得的发光光谱如图 7、8 所示.

由图 7、图 8 可见  $\text{Eu}^{3+}$  在  $\text{NaLuO}_2$  和  $\text{NaYO}_2$  基质

图 7 254 nm 激发下  $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}$  1% 发光光谱图 8 254 nm 激发下  $\text{NaYO}_2:\text{Eu}$  1% 发光光谱

中的发光主要有 590 nm 附近和 610 nm 附近两个谱带, 分别对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  和  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  发射.  $\text{NaLuO}_2:\text{Eu}^{3+}$  以 590 nm 附近的 588 nm 和 594 nm 发射占主要地位, 610 nm 附近的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁表现为弱的和宽的谱线. 而  $\text{NaYO}_2:\text{Eu}^{3+}$  中 611 nm 的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  发射跃迁占主导地位, 590 nm 附近  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  跃迁相对较弱.

两者在发光上的很大差别是由于激活剂  $\text{Eu}^{3+}$  在基质  $\text{NaLuO}_2$  和  $\text{NaYO}_2$  中所处位置不同引起的, 由 3.3 节分析可知  $\text{NaLuO}_2$  属于六角晶系,  $\text{Lu}^{3+}$  处于对称的有反演中心的晶体场环境中,  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Lu}^{3+}$  后, 处于有反演中心的晶体场环境中, 而  $\text{Eu}^{3+}$  跃迁选择定则中电偶极跃迁禁介, 此时主要为磁偶极发射, 对应  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  跃迁. 而  $\text{NaYO}_2$  属于单斜晶系,  $\text{Y}^{3+}$  处于无反演中心的晶体场环境中,  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Y}^{3+}$  后, 处于没有反演中心的晶体场环境中, 自由离子时  $4f$  组态内电偶极跃迁的宇称禁介部分解除, 允许

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  电偶极跃迁, 它的强度远超过磁偶极跃迁, 成为主要发射。

## 4. 结 论

通过两步高温固相法, 并且控制反应物的配比, 反应的温度和时间, 以及选择一种合适的助熔剂, 制得了纯相的  $\text{NaLuO}_2$  和  $\text{NaYO}_2$  晶体粉末. 通过实验找出了配比、温度、时间和反应结晶程度之间的变化关系, 即随着反应配比中  $\text{Na}_2\text{O}_2$  比例的增加, 所得产物中  $\text{NaLuO}_2$  的重量百分比出现先增加, 后减小的趋势. 反应配比中  $\text{Na}_2\text{O}_2$  与  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  的摩尔比最佳值在 2 左右. 随反应温度升高或反应时间的加长, 生成物中

$\text{NaLuO}_2$  的重量百分比也出现先升高后降低的现象. 最佳反应温度和反应时间分别是  $850^\circ\text{C}$  和 3 h. 另外对  $\text{NaLuO}_2$  的 XRD 图谱和结构分析, 看见了 JCPDS 23-0684 卡片中没有的(006)面衍射峰, 以及卡片中标定有误的(007)(111)(117)面, 正确应该是满足六角晶系的布拉格反射条件的(104)(110)(024)面. 最后通过对  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaREO}_2$  发光性质的研究, 可以看出  $\text{NaLuO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  的发光主峰在 594 nm, 对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  跃迁, 为磁偶极跃迁. 而  $\text{NaYO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  的发光主峰在 611 nm, 是  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁, 为电偶极发射. 这与理论分析一致, 同时也证明所制备的样品是纯  $\text{NaREO}_2$  相.

- [1] Hashimoto Y, Wakeshima M, Hinatsu Y 2003 *J. Solid State Chem.* **176** 266
- [2] Brixner L H 1967 *J. Electrochem. Soc.* **114** 252
- [3] Van der Steen A C, Van Hesteren J J A, Slok A P 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 1327
- [4] Gerner P, Gudel H U 2005 *Chem. Phys. Lett.* **413** 105
- [5] Brüesch P, Schüler C 1971 *J. Phys. Chem. Solids.* **32** 1027
- [6] Barker M G, Frankham S A, Gadd P G 1981 *J. Inorg. Nucl.*

*Chem.* **43** 2815

- [7] Li B L, Guo C X, Wan Y T 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 493 (in Chinese)[李碧琳、郭常新、万岳亭 1991 物理学报 **40** 493]
- [8] Huang S T 1985 *Solid X-Ray Diffraction* (1) (Beijing: Higher Education Press) P218 (in Chinese)[黄胜涛 1985 固体 X 射线学(一)(北京:高等教育出版社)第 218 页]
- [9] Van Dijk M, Plug C M 1980 *Mat. Res. Bull.* **15** 103

# Preparation and structure of $\text{NaREO}_2$ ( $RE = \text{Lu}, \text{Y}$ )<sup>\*</sup>

Guo Ru-Wang Guo Chang-Xin<sup>†</sup> Wu Di

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 31 March 2007; revised manuscript received 29 April 2007)

## Abstract

$\text{NaLuO}_2$  and  $\text{NaYO}_2$  powder crystals were prepared by the conventional solid state reaction method. It is more difficult to synthesize pure  $\text{NaLuO}_2$  powder crystals than  $\text{NaYO}_2$ . To monitor the quantity of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  in the  $\text{NaLuO}_2$  sample, we calculated the relation between weight ratio and XRD peak absolute intensity ratio of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  to  $\text{NaLuO}_2$  by X-ray diffraction method, and obtained the constant ( $k_{\text{NaLuO}_2}^{\text{Lu}_2\text{O}_3} = 3.8$ ). Pure  $\text{NaLuO}_2$  powder crystals were obtained by optimizing reaction conditions (sintering temperature, reaction time, raw material molar ratio and fluxes) in a two-step method. The best reaction condition was found to be that the mixture of  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  at a molar ratio of 200:100:7 is filled into a small inner ceramic crucible which is placed inside a larger outer ceramic crucible and sintered at 850°C for 3 h. The sample has pure hexagonal structure (space group  $R\bar{3}m$ , lattice constant  $a = 0.3335$  nm,  $c = 1.6545$  nm). XRD pattern of  $\text{NaLuO}_2$  in this experiment indicated that there is an additional diffraction peak (006) compared with JCPDS23-0684, and the labeled (007), (111) and (117) peaks should be corrected to (104), (110) and (024) according to the Bragg reflection conditions of hexagonal system.  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{NaLuO}_2$  and  $\text{NaYO}_2$  have different emission spectra, which indicates that  $\text{Eu}^{3+}$  occupy different symmetric sites. The main peak of the former (having inversion centre  $i$ ) is at about 590 nm, corresponding to the magnetic dipole transition of  $\text{Eu}^{3+} ({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ , and the later (no inversion centre  $i$ ) is at about 610 nm, corresponding to the electric dipole transition of  $\text{Eu}^{3+} ({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$ .

**Keywords** :  $\text{NaLuO}_2$ ,  $\text{NaYO}_2$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , XRD quantitative analysis, rare earth luminescence

**PACC** : 8120E, 6110M, 7855H, 3350D

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science of Foundation of China (Grant No. 50332050).

<sup>†</sup> E-mail : guocx@ustc.edu.cn