

# 纳米晶 $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ 的制备及 $\text{Bi}^{3+}$ 敏化 $\text{Eu}^{3+}$ 特征发射的研究\*

桑士晶 吕树臣<sup>†</sup> 曲秀荣 杨晓旭 张丽雨

(哈尔滨师范大学光电带隙材料省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150025)

(2012年4月6日收到; 2012年6月13日收到修改稿)

采用化学共沉淀法制备了纳米晶  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$  粉体, 所制备的纳米晶粉体均能观测到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的室温特征发射. 研究了样品的晶体结构和发光性质. 结果表明: 经  $600\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后得到的纳米晶  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$  粉体的晶相为四方相, 经  $800, 950$  及  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后的样品为四方相和单斜相的混合晶相.  $\text{Eu}^{3+}$  离子在四方相中的室温特征发射明显强于在混合相中的发射.  $\text{Bi}^{3+}$  离子的掺入对  $\text{Eu}^{3+}$  离子的室温特征发射有显著的敏化作用.

**关键词:** 纳米晶  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ , 共沉淀法, 光致发光, 能量传递

**PACS:** 78.55.Hx, 78.55.-m

## 1 引言

近年来, 稀土发光材料因其卓越的光学性能受到了人们的广泛关注, 并大量应用在照明光源、显示技术、激光技术和医疗检测等领域, 给人们的生活带来了巨大的变化. 白光 LED 是室内节能照明、户外景观照明以及液晶电视、笔记本电脑以及手机背光源等工艺的技术核心<sup>[1]</sup>; 显示技术的进步则依赖于新型荧光粉在性能和制备工艺上的不断创新<sup>[2]</sup>; 新型激活物质的发明促进了激光器性能的提高<sup>[3]</sup>; 而新兴的医疗成像、辐射探测等高新技术也离不开稀土发光材料<sup>[4]</sup>. 稀土发光材料的发光性能在很大程度上取决于基质材料的选择. 不同基质材料, 其声子能量不同, 当声子能量与激发光和发射光的光子能量相近时, 晶格对能量的吸收会导致发光效率的降低<sup>[5]</sup>. 因此, 为了得到较强的发射光, 我们需要声子能量较低的基质材料. 氧化物的稳定性和机械强度优秀, 制备工艺完善成熟, 适用于大规模工业生产, 但是氧化物的声子能量较高, 不利于提高发射效率. 在氧化物中,  $\text{ZrO}_2$  的声子能

量相对较低 ( $470\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>, 而且具有优良的物理化学性质, 如, 耐腐蚀性 (在酸性条件下不会分解)、耐高温性、较高的折射率, 良好的光学透明性, 因此是一种较好的稀土发光基质材料.

我们课题组最近的研究表明, 可将多种稀土离子, 如  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  等掺杂到纳米晶  $\text{ZrO}_2$  中, 均可观测到稀土离子的强室温发射<sup>[6-10]</sup>, 同时还对  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  对  $\text{ZrO}_2$  中  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  的敏化作用进行了研究<sup>[11-12]</sup>. 最近, 关于金属离子敏化掺杂稀土发光的研究引起了一些研究者的兴趣, 如, 吕健滔等的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Li}^+-\text{Er}^{3+}$  纳米晶粉体的报道<sup>[13]</sup>, Wang 课题组关于  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$  的研究<sup>[14]</sup>, 钟瑞霞等对  $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$  的研究<sup>[15]</sup>, 徐伟等关于铋钨共掺硼硅酸盐玻璃<sup>[16]</sup> 以及 Zhang 等关于  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ): $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$  的报道<sup>[17]</sup>. 但是关于在  $\text{ZrO}_2$  基质中  $\text{Bi}^{3+}$  离子敏化  $\text{Eu}^{3+}$  离子发射的研究, 国内外鲜有报道. 本文利用化学共沉淀法制备  $\text{ZrO}_2:\text{Bi}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  荧光粉体, 对其发光性能进行了研究, 分析了基质晶相结构对发光性质的影响,  $\text{Bi}^{3+}$  对  $\text{Eu}^{3+}$  的敏化作用.

\* 黑龙江省教育厅科学技术研究重点项目 (批准号:12511z013) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn

## 2 实验

用化学共沉淀法制备  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$  荧光粉体. 按不同掺杂浓度计算称量一定量的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 加入浓  $\text{HNO}_3$  至全部溶解, 并搅拌均匀. 在反应前驱液中缓慢滴入浓  $\text{NaOH}$  溶液, 调节混合液 pH 值为 8—9, 恒温反应 1.5 h. 将沉淀物离心洗涤至上清液 pH 值接近 7, 在真空干燥箱中  $110^\circ\text{C}$  烘干 4—6 h 后, 研磨成粉末. 最后分别在马弗炉中煅烧  $600, 800, 950$  及  $1100^\circ\text{C}$  四个温度各 2 h, 得到所需  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$  纳米晶粉体.

用日立 FL-4500 型荧光光谱仪测定样品的光致发射光谱和激发光谱, 采用日本理学 D/max 2200 X 射线仪对样品进行物相和结构分析,  $\text{Cu}$  靶  $K\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ), 管压  $40 \text{ kV}$ , 管电流  $30 \text{ mA}$ , 步长为  $0.02^\circ$ . 所有测试均在室温下进行.

## 3 结果和讨论

### 3.1 晶相结构

图 1(a) 是经  $600^\circ\text{C}$  煅烧后  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_x^{3+}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$ ) 样品的 XRD 衍射图. 从图 1(a) 可以看出不同掺杂浓度下的样品的晶相结构均表现为四方相, 晶体结晶良好, 并且随着掺杂浓度的升高, X 射线衍射峰相对强度减弱, 表明随着掺杂浓度的升高, 有更多的  $\text{Bi}^{3+}$  离子进入基质晶格. 同时我们未观察到其他杂相衍射峰, 这说明得到了单一  $\text{ZrO}_2$  四方纯相的目标产物,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  的掺入没有改变  $\text{ZrO}_2$  样品的晶体结构.

图 1(b) 是  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_{2.5}^{3+}$  纳米晶分别经  $600, 800, 950$  和  $1100^\circ\text{C}$  煅烧后的 XRD 衍射图. 从图 1(b) 可以看出经  $600^\circ\text{C}$  煅烧后样品的衍射峰为四方相, 随着煅烧温度的升高, 逐渐出现了单斜相, 且单斜相的比例随着煅烧温度的升高略有增加, 但  $800, 950$  和  $1100^\circ\text{C}$  下煅烧得到的样品都是混合相结构. 我们前面的研究表明稀土离子可以稳定基质晶相<sup>[5]</sup>, 而图 1(b) 表明当煅烧温度较高时 ( $\geq 800^\circ\text{C}$ )  $\text{Bi}^{3+}$  离子的加入破坏了稀土离子稳定晶相的作用.

根据 X 射线衍射图, 由 Debye-Scherrer 方程:  $D = K\lambda/\beta \cos\theta$ , 其中  $K = 0.89$ ,  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ ,  $\beta$

为衍射峰的半峰全宽 (单位为弧度),  $\theta$  为布喇格衍射角度,  $D$  为晶粒的平均粒径, 可以计算出所制备的  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$  样品平均晶粒尺寸均为纳米级, 表 1 给出了样品  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_{2.5}^{3+}$  经不同温度煅烧后的平均粒径尺寸.

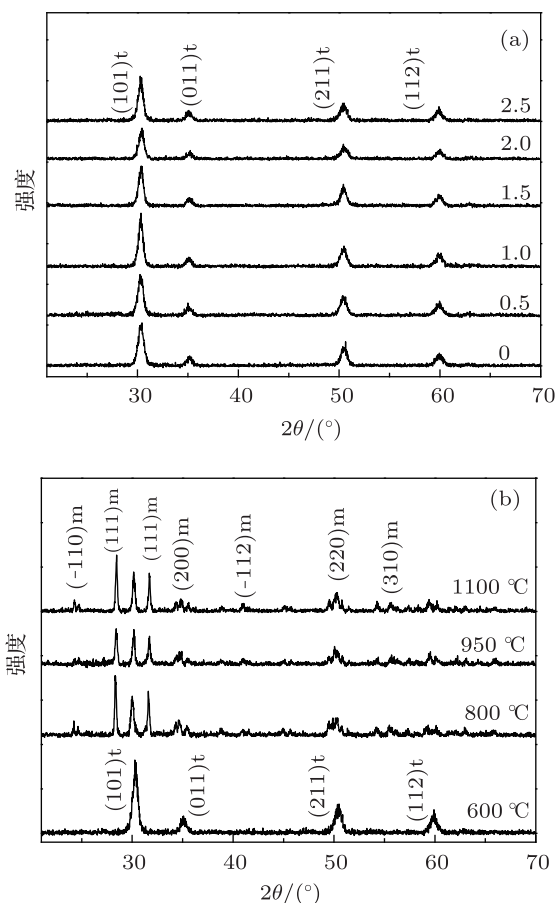


图 1  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_x^{3+}$  样品 XRD 谱 (a) 煅烧温度为  $600^\circ\text{C}$  的  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_x^{3+}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$ ) 样品; (b) 煅烧温度不同的  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_{2.5}^{3+}$  样品

表 1 煅烧温度不同的  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_{2.5}^{3+}$  样品的平均粒径尺寸

煅烧温度/ $^\circ\text{C}$	600	800	950	1100
平均晶粒尺寸/nm	15.5	33.1	39.2	45.7

### 3.2 $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ 样品的室温发射谱

图 2 是  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_x^{3+}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$ ) 样品经  $600^\circ\text{C}$  煅烧后的  $\text{Eu}^{3+}$  的离子的室温特征发射谱, 激发波长为  $395 \text{ nm}$ . 从图 2 可以看出稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  的室温特征发射较强, 其中  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁 ( $605 \text{ nm}, 630 \text{ nm}$ ) 的发射强于  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  的跃迁 ( $590 \text{ nm}$ ), 且观测到

了  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (579 nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (648 nm) 的跃迁.  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  的发射最强, 表明  $\text{Eu}^{3+}$  离子主要占据在非对称中心的位置. 由于  $\text{Bi}^{3+}$  离子的半径不同于  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  离子的半径, 随着  $\text{Bi}^{3+}$  离子掺入浓度的增加, 样品的对称性明显降低, 因此, 有利于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁.

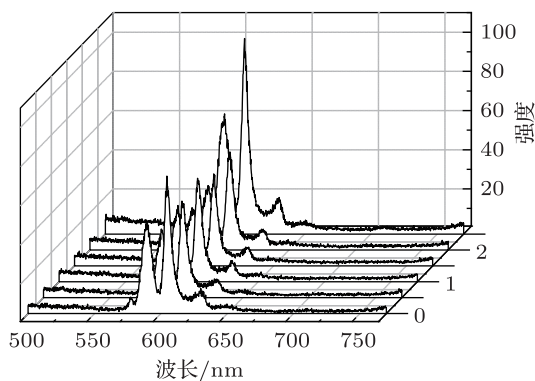


图2 煅烧温度 600 °C 煅烧后的  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_x^{3+}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$ ) 样品的发射谱, 激发波长 395 nm

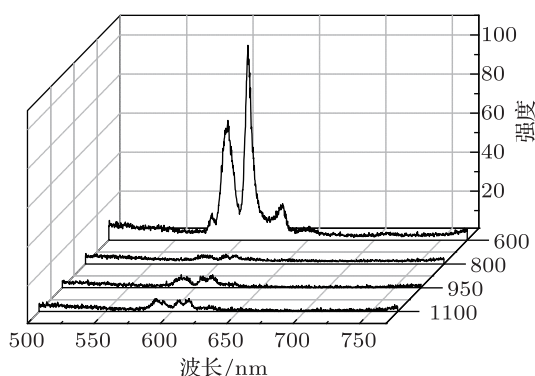


图3 煅烧温度不同的  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_{2.5}^{3+}$  样品的发射谱, 激发波长 395 nm

图3是样品  $\text{ZrO}_2:6\%\text{Eu}^{3+}-2.5\%\text{Bi}^{3+}$  经不同煅烧温度后测得的  $\text{Eu}^{3+}$  的离子的室温特征发射谱, 激发波长为 395 nm. 从图3可以看出经 800, 950, 1100 °C 煅烧的样品发光强度基本相同, 而 600 °C 煅烧的样品发光强度非常强, 这表明  $\text{Eu}^{3+}$  离子在四方相中比在混合相中发射强. 值得注意的是, 尽管经 800, 950 及 1100 °C 煅烧的样品发光强度总体较弱, 但是  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  和  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  的发射谱有明显的 Stark 劈裂. 从图 1(b) 已知道样品经 800, 950 和 1100 °C 煅烧后, 其晶相均为四方和单斜相的混合晶相, 一部分  $\text{Eu}^{3+}$  离子占据四方相, 一部分  $\text{Eu}^{3+}$  离子占据单斜相, 再加上  $\text{Bi}^{3+}$  离子的掺入, 对称性明显低于只有四方相的样品 (即经 600 °C

煅烧后的样品), 因此,  $\text{Eu}^{3+}$  离子周围的晶场发生较大的变化, 故导致  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征发射不同于经 600 °C 煅烧后的样品的  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征发射.

### 3.3 $\text{Bi}^{3+}$ 离子与 $\text{Eu}^{3+}$ 离子的能量传递

图4是  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_x^{3+}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$ ) 样品经 600 °C 煅烧后的  $\text{Eu}^{3+}$  离子的激发谱, 监测波长为 605 nm. 从图4不难发现激发谱由两部分组成, 位于 300—350 nm 的宽带激发谱源于  $\text{Bi}^{3+}$  离子  ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$  能级的跃迁, 其中心波长位于 318 nm; 而 360 nm 以上的一系列尖峰来自于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的激发. 我们前面的研究工作表明,  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的激发谱除了  $\text{Eu}^{3+}$  离子的激发谱外, 还有基质的吸收和  $\text{Eu}-\text{O}$  电荷迁移带 [8]. 而在我们目前研究的样品中未观测到基质的吸收和明显的  $\text{Eu}-\text{O}$  电荷迁移带, 表明高能部分主要被  $\text{Bi}^{3+}$  离子吸收. 在  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_x^{3+}$  的  $\text{Eu}^{3+}$  离子的激发谱中有强的  $\text{Bi}^{3+}$  离子吸收, 表明  $\text{Bi}^{3+}$  离子与  $\text{Eu}^{3+}$  离子之间有能量传递, 即  $\text{Bi}^{3+}$  离子对  $\text{Eu}^{3+}$  离子有敏化作用.

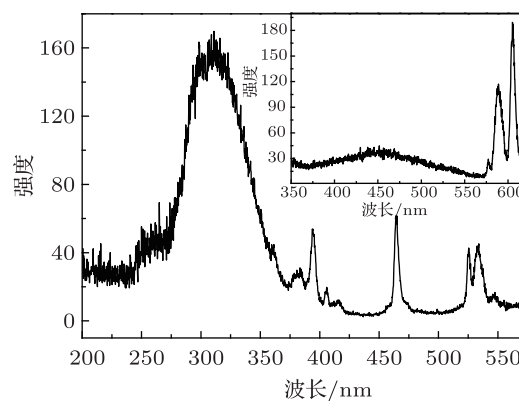


图4 煅烧温度 600 °C,  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_{2.5}^{3+}$  的激发谱, 监测波长 605 nm; 内插图是煅烧温度 600 °C,  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}_6^{3+}-\text{Bi}_{2.5}^{3+}$  的  $\text{Eu}^{3+}$  的离子的室温特征发射谱, 激发波长为 318 nm

## 4 结论

采用化学共沉淀法制备出  $\text{ZrO}_2:\text{Bi}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  系列荧光粉体, XRD 谱显示样品随煅烧温度的升高, 四方纯相转化为四方相和单斜相的混合晶相. 室温下, 在 395 nm 紫外线和 465 nm 蓝光激发下, 观察到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的强特征发射, 强发射峰位于 605 nm.  $\text{Eu}^{3+}$  离子在四方相中的室温特征发射明显强于在

混合相中的发射.  $\text{Eu}^{3+}$  离子的激发谱中观测  $\text{Bi}^{3+}$  离子  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  能级的跃迁, 说明  $\text{Bi}^{3+}$  离子和稀土离子间存在能量传递. 不同煅烧温度对晶体的晶格常数、 $\text{Eu}^{3+}$  离子在晶体中对称性及发光性能

有较大影响. 通过观察样品的激发光谱, 发现样品激发峰波长正好覆盖了紫外和蓝光 LED 的发射区, 这种荧光粉可以采用低成本的 LED 作为激发光源, 是一种可应用于白光 LED 的红色荧光材料.

- [1] Gouveia-Neto A S, Silva A F, Bueno L A, Costa E B 2012 *J. Lumin.* **132** 299
- [2] Chang Y S, Shi Z R, Tsai Y Y, Wu S, Chen H L 2011 *Opt. Mater.* **33** 375
- [3] Ding Y C, Zhao G J, Nakai Y, Tsuboi T 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 7488
- [4] Zhang J C, Qin Q S, Yu M H 2012 *J. Lumin.* **132** 23
- [5] Tanabe S, Hayashi H, Hanada T, Onodera N 2002 *Opt. Mater.* **19** 343
- [6] Li X M, Lü S C, Liu J X 2007 *Chin. J. Lumin.* **28** 378 (in Chinese) [李秀明, 吕树臣, 刘金霞 2007 发光学报 **28** 378]
- [7] Liu J X, Lü S C, Li X M 2004 *J. Chin. RE Soc.* **22** 867 (in Chinese) [刘金霞, 吕树臣, 李秀明 2004 中国稀土学报 **22** 867]
- [8] Li X M, Lü S C, Liu J X 2005 *Chin. J. Lumin.* **26** 220 (in Chinese) [李秀明, 吕树臣, 刘金霞 2005 发光学报 **26** 220]
- [9] Zhou W, Lü S C 2008 *Chin. J. Lumin.* **29** 176 (in Chinese) [周巍, 吕树臣 2008 发光学报 **29** 176]
- [10] Liu J X, Lü S C 2006 *J. Synth. Cryst.* **35** 1129 (in Chinese) [刘金霞, 吕树臣 2006 人工晶体学报 **35** 1129]
- [11] Tan X X, Lü S C 2010 *Acta Photonica Sin.* **39** 1169 (in Chinese) [谭鑫鑫, 吕树臣 2010 光子学报 **39** 1169]
- [12] Liu J X, Lü S C, Li X M 2006 *Spectrosc. Spectral Anal.* **26** 605 (in Chinese) [刘金霞, 吕树臣, 李秀明 2006 光谱学与光谱分析 **26** 605]
- [13] Lü J T, Wang K J, Liu J S, Zhang Q Q, Zhu Q H, Zeng X M, Yao J Q 2011 *Acta Opt. Sin.* **31** 1116001 (in Chinese) [吕健滔, 王可嘉, 刘劲松, 张清泉, 朱启华, 曾小明, 姚建铨 2011 光学学报 **31** 1116001]
- [14] Wang Z L, Wang Y H, Zhang J C 2008 *Chem. Res. Chin. Univ.* **24** 679
- [15] Zhong R X, Zhang J H, Li M Y, Wang X Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 117801 (in Chinese) [钟瑞霞, 张家骅, 李明亚, 王晓强 2012 物理学报 **61** 117801]
- [16] Xu W, Li C R, Chen B J, Feng Z Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1328 (in Chinese) [徐伟, 李成仁, 陈宝玖, 冯志 2010 物理学报 **59** 1328]
- [17] Zhang Q H, Wang J, Ni H Y, Wang L L 2012 *Rare Met.* **31** 35

# Preparation of $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ phosphor and $\text{Bi}^{3+}$ sensitizing characteristic emission of $\text{Eu}^{3+}$ ions\*

Sang Shi-Jing Lü Shu-Chen<sup>†</sup> Qu Xiu-Rong Yang Xiao-Xu Zhang Li-Li

(Key Laboratory of Photoelectric Bandgap Materials, Ministry of Education, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

(Received 6 April 2012; revised manuscript received 13 June 2012)

## Abstract

$\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  codoped  $\text{ZrO}_2$  nanocrystalline powders are prepared by chemical co-precipitation method. The room temperature characteristic emission of  $\text{Eu}^{3+}$  can be observed from each sample. We determine the crystal structures and luminescent properties of the samples. It is shown that the crystal phase of nanocrystalline  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$  powder calcined at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  is tetragonal, and it turns into the mixture of tetragonal and monoclinic phase as temperature rises to 800, 950, and  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . It is obvious that characteristic emission intensity of  $\text{Eu}^{3+}$  in the tetragonal phase is greater than in the mixed phase.  $\text{Bi}^{3+}$  can sensitize the room temperature characteristic emission of  $\text{Eu}^{3+}$  in nanocrystalline  $\text{ZrO}_2$ .

**Keywords:** nanocrystalline  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ , chemical co-precipitation, photoluminescence, energy transfer

**PACS:** 78.55.Hx, 78.55.-m

---

\* Project supported by the Research Foundation of Education Bureau of Heilongjiang Province, China (Grant No. 12511z013).

<sup>†</sup> E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn