

纳米 $Ln_2O_3:Eu$ ($Ln=Gd, Y$) 荧光粉的燃烧法合成 及其光致发光性质*

谢平波 张慰萍 尹民 陶冶[†] 夏上达

(中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

(中国科学院结构分析研究开放实验室 合肥 230026)

[†](中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

摘 要

本文报道了用燃烧法制备的纳米 (5~100nm) $Gd_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_3:Eu$ 荧光粉, 对它们的晶体结构和光致发光性质进行了研究. 结果表明, 纳米 $Gd_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_3:Eu$ 的光致发光性质与常规的 $Gd_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_3:Eu$ 的性质有很大的差别, 纳米 $Gd_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_3:Eu$ 表现出很强的介观效应. 对实验结果进行了初步的探讨.

关键词 燃烧法合成, 纳米微晶, $Ln_2O_3:Eu$ 荧光粉, 光致发光

分类号 TF 123

1 引言

纳米材料通常是指由 1~100nm 之间的粒子组成的材料. 由于介观效应而表现出独特的物理化学性质, 如量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等, 使纳米材料具有不同于常规固体的性能特点, 因而对纳米材料的合成和性质研究已经成为材料科学、物理学以及化学学科的前沿. 对纳米发光材料的研究也取得了一定成果^[1]. $Gd_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_3:Eu$ 是性能优良的荧光粉, 商用的这类荧光粉一般用高温固相法、溶液共沉淀法等合成, 其颗粒度一般在微米级. 亚微米级 (100~1000nm) 的 $Y_2O_3:Eu$ 已经有人用溶胶-凝胶法合成^[2], 经研究, 它的发光性质和常规的 $Y_2O_3:Eu$ 差别不大. 我们用燃烧法首次合成了 $Gd_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_3:Eu$ 纳米发光材料, 对其进行了结构分析和发光特性的测定, 并对不同尺度的纳米材料的发光性质进行了对比.

2 实验

2.1 样品制备

样品用燃烧法合成. 原料为 99.99% 的 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 和 Eu_2O_3 , 分析纯的甘氨酸 (Gly). 按一定比例将 Gd_2O_3 或 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 溶于硝酸中, 将 Gly 溶于蒸馏水, 两者充分混合后加热蒸发水分, 在反应液达到一定温度时, 发生剧烈燃烧反应, 产生高温, 同时有大量气体放出, 生成疏松的、洁白泡沫状产物, 整个燃烧过程在数十秒内完成. 生成的产物无需再经过高温灼烧, 即可在紫外光激发下发光.

2.2 测试

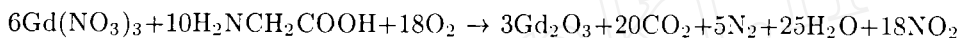
* 1996-12-30 收到初稿, 1997-04-07 收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (19374050)

样品结构分析用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪进行. 样品的晶粒形貌及尺寸用日本日立 H-800 型透射电镜观察. 样品的激发光谱由日本日立 H-850 型荧光光度计测定. 样品的发射光谱分别由德国 GDM-1000 型单色仪和 Jobin-Yvon HR100 型单色仪测定, 激发光源为汞灯的 254nm 和 365nm 紫外光.

3 结果和讨论

3.1 样品的合成和结构分析

燃烧法合成 Gd_2O_3 的反应式为:



其中 Gly 作为还原剂, NO_3^- 作为氧化剂, 进行放热氧化-还原反应, 由 Gly/ NO_3 (G/N) 的比值, 可控制燃烧火焰的温度, 因此调整溶液中 G/N 值, 可得到一系列温度逐渐改变的火焰, 从而制备出一系列不同粒径的纳米材料. 在我们所选用的 G/N 比值的范围内, 随 G/N 值减少, 火焰温度降低.

燃烧法原理是利用燃烧时产生的气流猛烈冲击使反应液分散成小液滴, 在高温下蒸发去水分的同时, 液滴中的非挥发成分团聚生长成晶粒. 燃烧温度越高, 气流越猛烈, 液滴分散得越小, 液滴干燥后剩下的非挥发性成分越少, 产物的颗粒越小. 但温度高, 晶粒的团聚生长速度也加快, 因此最终产物粒子的大小, 是上述两种相反因素共同作用的结果. 对不同物种, 两种因素所起作用大小是不同的. 纳米 Gd_2O_3 的晶粒尺寸随火焰温度升高而减小, 在 G/N 达反应配比时, 得到最小的颗粒, 颗粒大小 (表 1) 是前一种因素起主要作用, 与文献 [3] 的报道一致. 对 Y_2O_3 而言, 情况恰恰相反, 其晶粒尺寸随火焰温度升高而增大, 则是后一种因素起主导作用, 与文献 [4] 的报道一致. 表 1 列出了 Gd_2O_3 晶粒生长情况及其发光性质和火焰温度, 即 G/N 比值的关系.

表 1 不同 G/N 比值时, 燃烧产物 Gd_2O_3 的颗粒度和发光性质

Table 1 The particle size and luminescence properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ in different G/N

G/N	0.56	0.50	0.42	0.36	0.30
Particle size/nm	5	10	30	50	80
FWMH of 618nm emission peak/nm	5.33	2.69	2.41	2.23	2.15
Situation of excitation peak/nm	269	267	261	259	255

我们制备的样品为白色泡沫状产物, 体积蓬松, 以粒径 5nm 的样品为例, 每克产物的原始体积约为 15mL, 随着粒径的增大, 体积减小. 当反应中 G/N 值超过化学配比时, 如 $G/N=0.62$, 发生爆炸性反应, 产物飘散而无法收集.

X 射线衍射结果表明, 燃烧法制得的产物是 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. 均属立方晶系, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的衍射图谱与国际晶体衍射标准卡片 No. 25-1200 相同, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 衍射图谱与国际晶体衍射标准卡片 No. 12-797 相同. 但在 $G/N < 0.42$ 的情况下, 红外光谱分析表明, 产物中仍有硝酸根存在, 在 500°C 加热 1h 即可完全除去, X 射线衍射表明, 在此温度下加热后粒径几乎没有改变.

3.2 晶粒形貌

图 2 是 G/N 为 0.42 时的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的 TEM 照片, 颗粒呈球形, 粒子尺寸分布均匀, 在 20~30nm 左右, 与表 1 给出的、根据 X 射线衍射峰的半峰宽, 用 Scherrer 公式计算得到的晶粒尺寸一致. 但随着粒径的减少, 粒子间的团聚现象增强, 难以分散, 无法拍出清晰的 TEM 照片. 我们对 Scherrer 公式计算粒径为 5nm 的样品作了电子衍射实验, 结果

表明, 该样品为结晶相而不是非晶相. 纳米 $Y_2O_3:Eu$ 的形貌观察与 $Gd_2O_3:Eu$ 的一致.

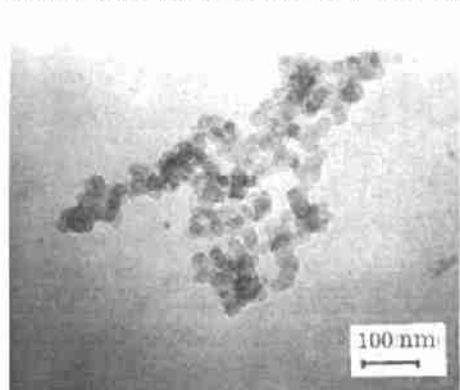


图 1 $G/N=0.42$ 的纳米 $Gd_2O_3:Eu$ 的 TEM

照片

Fig.1 TEM micrograph of nano-sized $Gd_2O_3:Eu$ ($G/N=0.42$)

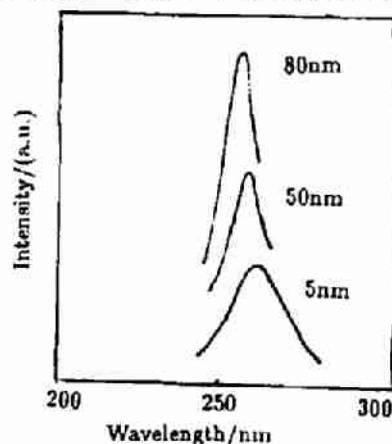


图 2 不同粒径的纳米微晶 $Gd_2O_3:Eu$ 的激发光谱

Fig.2 Excitation spectra of $Gd_2O_3:Eu$ in different diameter

3.3 激发光谱

不同粒径的 $Gd_2O_3:Eu$ 中的 Eu^{3+} 发光的激发光谱见图 2, 主要激发带是 260nm 左右的 Eu^{3+} 电荷迁移态 (CTS) 吸收.

可以看出, $Gd_2O_3:Eu$ 的激发峰随粒径的减少而发生红移, 粒径为 80、50、5nm 时, 激发峰值分别位于 255、259、269nm(表 1), $Y_2O_3:Eu$ 中 Eu^{3+} 发射的激发峰同样随粒径的减小而发生红移, 当粒径由 80nm 减至 8nm 时, 激发峰从 239nm 移至 250nm, 移动了 11nm^[4]. 在 Ln_2O_3 中, Eu^{3+} 取代了基质中的 Ln^{3+} (Gd^{3+} 或 Y^{3+}), 与晶格中的 O^{2-} 离子形成复离子. 由于 Eu^{3+} 为 $4f_6$ 电子组态, 因此负离子 O^{2-} 上的 $2p$ 电子有可能向 Eu^{3+} 离子上转移, 形成电荷迁移态. CTS 能量的高低, 与负离子对电子的束缚力有关, 一般来说, 负离子的电负性越大, CTS 处于高能位置. 反之, 则发生红移. 在纳米氧化物材料中, 一般缺氧, 在材料的界面中缺氧情况更加严重^[5], 使 $Eu-O$ 间电子云较常规尺度晶体中的 $Eu-O$ 电子云更偏向 Eu^{3+} 离子, 受到激发时, 电子从 O^{2-} 离子向 Eu^{3+} 离子迁移更容易发生, 所需能量更低, 因而随粒径变小, CTS 激发峰红移.

3.4 发射光谱

不同粒径的 $Gd_2O_3:Eu$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 的发射光谱见图 3.

254nm 激发下, 不同粒径的 $Gd_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_3:Eu$ 的发射光谱分别见图 3(a), (b). 它们是 Eu^{3+} 离子的 $4f-4f$ 跃迁, 主峰为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁. $Gd_2O_3:Eu$ 和 $Y_2O_3:Eu$ 的主峰位置略有差异, 分别位于 618nm 和 611nm, 但均不随粒径的变化而移动. 而它们的半高宽均随着粒径的变小而加宽. 粒径分别为 5、8、20、50、80nm 的 $Y_2O_3:Eu$ 发射峰, 半高宽分别为 4.54、1.31、1.08、0.94、0.78nm. 不同粒径的 $Gd_2O_3:Eu$ 的半峰宽见表 1. 这种宽化的现象在粒径 <10 nm 时尤为明显. 如 5nm 的 $Gd_2O_3:Eu$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 的发射几乎展宽成带谱, 线谱的展宽可以有多种因素引起, 但 5nm 的 $Gd_2O_3:Eu$ 的电子衍射图清楚地表明样品是纳米晶, 而不是非晶相, 因此这种展宽只能由纳米晶体的尺寸效应、界面效应等引起, 而不是非晶展宽. 我们认为随着粒子尺寸的下降, 界面体积百分比不断增大, 表面的缺陷

不断增多, 如原子配位不足、失配键的存在等, 使得纳米材料的表面结构并不完全一致, 表面缺陷密度的不同, 原子排列上的差异, 界面中的键长有一个较宽的分布, 都造成能量的不一致, 使能级宽化, 以至引起发射峰的宽化.

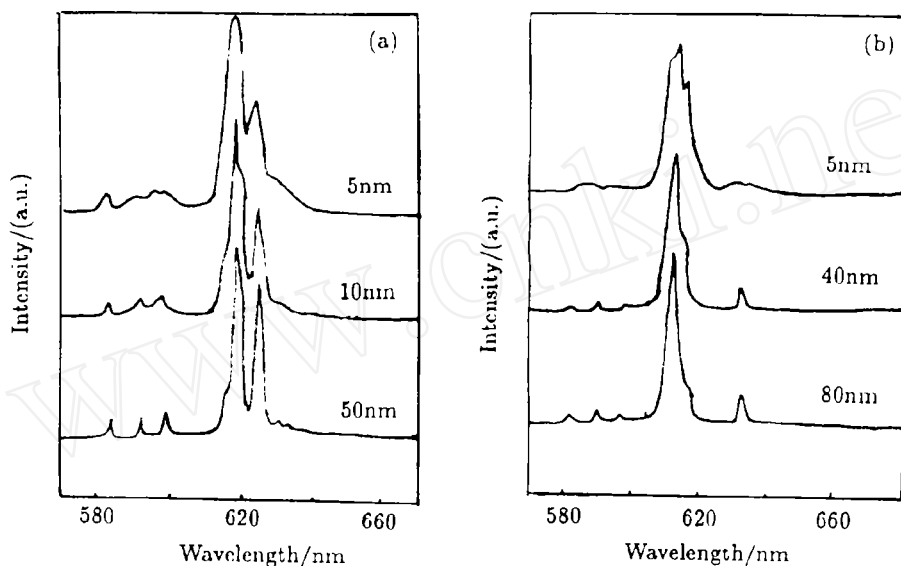


图 3 不同粒径的纳米微晶 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (a), $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (b) 的发射光谱
Fig.3 Emission spectra of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (a), $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (b) in different diameter

此外, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 中 618nm 和 625nm 的两条谱线的相对比值随粒径改变而异, 随着粒径的减小, 618nm 比 625nm 的谱线的相对强度逐渐增大. 对此现象以及发射的宽化, 正在进一步地研究.

3.5 发射光强与粒径的关系

图 4(a) 和 (b) 分别是 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的相对发射光谱强度与粒径的关系. 由图可见, 随着粒径的增大, 发射光强逐渐增强, 粒径为 80nm 的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的发射光强约为商品

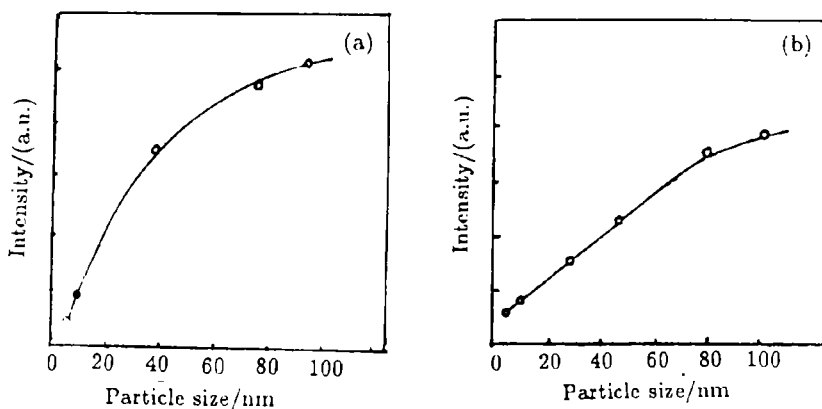


图 4 纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (a) 和 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (b) 的发射光强与粒径的关系
Fig.4 Emission intensities as a function of the particle size of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (a) and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (b)

$Y_2O_3:Eu$ 的 80%, 若对掺杂浓度、制备条件进行优化, 有望进一步提高纳米 $Ln_2O_3:Eu$ 的发射强度. 至于小粒径的样品的发光减弱, 可能是由于以下两个原因引起的, 一是由于表面效应, 因为散射系数与粒径有关, $<3\mu m$ 颗粒对 UV 光的散射增大, 使有效吸收减少, 引起发光强度的下降^[2]. 纳米材料粒径越小, 对紫外光的散射越强, 对激发的吸收减少而使发射光强度减弱; 二是粒径减小使纳米材料中原子排列混乱的界面大量增加, 平移周期性在许多区域遭到破坏, 在表面形成了很多无辐射弛豫中心, 无辐射跃迁增强, 这也可能是发射光强度急剧减少的主要原因. 因此对纳米微晶发光材料作适当的表面修饰, 对提高它们的发光亮度是至关重要的.

3.6 猝灭浓度与粒径的关系

图 5 是粒径为 5nm 的 $Gd_2O_3:Eu$ 及常规 $Gd_2O_3:Eu$ 的 Eu^{3+} 中发光强度与浓度的关系, 从中可以看出, 纳米 $Gd_2O_3:Eu$ 的猝灭浓度比用高温固相法合成的常规粒度的 $Gd_2O_3:Eu$ 的猝灭浓度^[6] 提高了 4 个百分点, 而且在纳米尺度下, 发射强度随 Eu 浓度变化平缓, 而常规 $Gd_2O_3:Eu$ 的发射强度随 Eu 浓度变化较大, 最强发射的 Eu 浓度范围很小, 达到猝灭浓度后, 发射强度下降很快, $Y_2O_3:Eu$ 的情况与此类似, 商用 $Y_2O_3:Eu$ 荧光粉的猝灭浓度为 6%^[7], 而 8nm $Y_2O_3:Eu$ 的猝灭浓度到 12%, 其猝灭浓度有了很大的提高, 显然是由于粒子尺寸下降而产生的界面效应, 阻断了 Eu^{3+} 离子间的能量传递, 使猝灭受到了抑制, 增大了猝灭浓度.

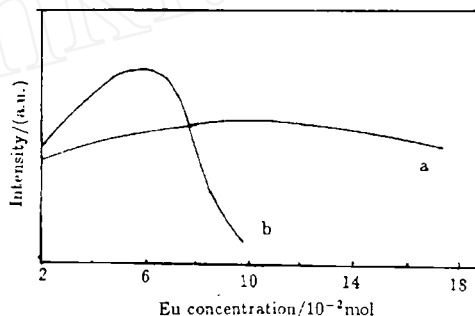


图 5 Eu 浓度对粒径为 5nm 的 $Gd_2O_3:Eu$ (a) 和常规 $Gd_2O_3:Eu$ (b) 发光强度的影响

Fig.5 The effects of Eu concentration on the intensity of nanocrystallite $Gd_2O_3:Eu$ (5nm)(a) and normal $Gd_2O_3:Eu$ (b)

4 结论

用燃烧法合成了纳米 $Ln_2O_3:Eu$ 发光材料, 样品为球形颗粒, 粒度分布均匀, 改变实验条件可控制产物的颗粒度. 此法制备的 $Ln_2O_3:Eu$ 材料表现出很强的介观效应, 发光性质与大颗粒(微米级)材料有较大差异. 随着颗粒度的变小, CTS 态的能量发生红移, 发光光谱出现明显的宽化. 我们还观察到了纳米 $Ln_2O_3:Eu$ 中的浓度猝灭受到抑制的现象.

参 考 文 献

- 1 Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, et al. *Phy. Rev. Lett.*, 1994, **72**: 416-419
- 2 裴秩慧, 刘行仁. 发光学报, 1996, **17** (1): 52-57
- 3 Chick L A, Pederson L R, Maupin G D, et al. *Mat. Lett.*, 1990, **10**: 6-12
- 4 Tao Ye, Zhao Guiwen, Zhang Weiping, et al. *Mat. Res. Bull.*, 1997, **32** (5): 501-506
- 5 张立德, 牟季美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994. 184-185
- 6 吉林物理研究所, 中国科学技术大学编. 固体发光. 1976. 61
- 7 Ozawa L, Forest H, Mjaffe P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118**: 482

Preparation of Nanocrystallites $Ln_2O_3:Eu$ ($Ln=Gd, Y$) by Combustion Synthesis and Photoluminescence

XIE Ping-Bo ZHANG Wei-Ping YIN Min TAO Ye[†] XIA Shang-Da

(*Department of Physics, USTC Hefei 230026 China*)

(*Structure Research Laboratory, Chinese Academy of Sciences Hefei 230026 China*)

[†](*Department of Applied Chemistry, USTC Hefei 230026 China*)

Abstract

The structure, TEM morphology and photoluminescence(PL) of nanocrystallites $Ln_2O_3:Eu$ ($Ln=Gd, Y$) phosphers were studied. Samples were prepared by glycerin(G)-nitrate(N) solution combustion synthesis. The particle size of Ln_2O_3 could be controlled by different ratio of G/N . the influences of mesoscopic effect on PL of $Ln_2O_3:Eu$, such as the red shift of the excitation peak, the broadening of emission peaks, were discussed.

Key words combustion synthesis, nanocrystallites, $Ln_2O_3:Eu$ ($Ln=Gd, Y$) phosphor, photoluminescence