

$\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒的合成与变温发光特性研究

王殿元¹, 王庆凯¹, 常章用¹, 郭艳艳², 吴杏华¹

(九江学院 1. 理学院; 2. 机械与材料工程学院, 九江 332005)

摘要: 采用低温燃烧法制备了 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒, 用 XRD 和 HRTEM 对纳米微粒的结构、形貌进行了分析和表征. 作为对比, 采用高温固相法制备了 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 体相材料, 对其变温发光特性进行了测试和对比研究. 结果表明, $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的 606 和 628nm 发射($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)最强, 与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶跃迁相对发光强度较体相材料增强 60%, 且随着温度的降低, Eu^{3+} 离子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1, 2, 3, 4$) 跃迁发光强度均有变化. 另外, 采用盐酸“浸蚀”技术对 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒进行了表面处理, 室温发射光谱测试表明: $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,3,4}$ 电偶跃迁与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶跃迁的相对强度较表面处理前减小约 15%. 对观测到的结果通过纳米微粒的表面效应和激活离子所处局域环境的变化进行了定性解释和讨论.

关键词: $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶; 燃烧合成; 变温发光特性; 表面处理

中图分类号: O482

文献标识码: A

Combustion Synthesis and Temperature Dependent Photoluminescence of Nanocrystalline $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

WANG Dian-Yuan¹, WANG Qing-Kai¹, CHANG Zhang-Yong¹, GUO Yan-Yan², WU Xing-Hua¹

(1. College of Science, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China; 2. College of Mechanical and Materials Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

Abstract: Nanocrystal and bulk $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ were prepared by combustion synthesis and solid-state reaction, respectively. By using X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscope (HRTEM) and fluorescence spectrometer, the structural, morphological and temperature dependent spectroscopic properties of $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ were investigated. The results show that the main emission peaks of $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystal are at 606nm and 628nm, which is attributed to $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition of Eu^{3+} , the ratio of the intensity of 606nm and 590nm in $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystal increases 60% than that in bulk $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, and all the intensities of $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1, 2, 3, 4$) transitions change evidently with decreasing temperature. In addition, the fluorescence spectra of the $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles which surface were treated by steeping in hydrochloric acid show that the ratio of the intensity of 606nm and 590nm in surface treated $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles decreases 15% than that in surface untreated $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles. A qualitative explanation and discussion on the above results is presented on base of surface effect and local structural environment of Eu^{3+} ions.

Key words: nanocrystalline $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$; combustion synthesis; temperature dependent photoluminescence; surface treatment

近年来,随着纳米科技的发展,纳米发光材料将在高清晰度电视、投影电视、平板显示、绿色照明工程等领域发挥重大的作用^[1-3]. 纳米材料中的限域作用

不仅影响能级位置和跃迁几率,而且还限制了微粒内元激发的运动. 研究表明,由于稀土离子电子轨道半径小,限域作用对其能级影响不显著,而表面效应及

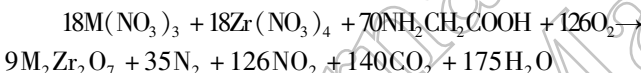
表面层内稀土激活离子所处局域环境是影响纳米微粒中稀土离子发光性能的不可忽视的主要因素^[4]. 从纳米理论研究的当前趋势来看, 深入了解纳米微粒表面结构及其对稀土激活离子发光的影响是纳米发光材料研究中的一个重要课题^[5].

$\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有立方相萤石结构, 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, Y^{3+} 处于 O_h 对称性格位^[6,7], 稀土掺杂离子在纳米微粒表面中的格位对称性较体相材料低的多, 易于获得显著的光谱变化^[4]. 选择 Eu^{3+} 作为掺杂离子是因为它可作为探测纳米微粒中激活离子局域环境的理想光谱探针^[8]. 本工作利用 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒来研究纳米微粒表面效应等对发光性能的影响.

1 实验部分

1.1 发光材料制备

$\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米粉末采用燃烧法制备. 具体步骤如下: 将 Y_2O_3 (99.999%)、 Eu_2O_3 (99.99%) 溶于硝酸配成溶液, 将 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶于去离子水配成溶液, 取适量的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和甘氨酸的水溶液放在陶瓷坩埚中混合均匀, 加热, 体系中的水分随着加热蒸发, 溶液逐渐减少至粘稠状. 当水分基本蒸干时, 温度急剧上升, 达到一定温度后开始燃烧并持续几秒钟, 反应完毕后获得最终产物. 反应方程式为



式中 M 代表 Y 和 Eu. 纳米颗粒的尺寸通过调节甘氨酸 (Gly) 与硝酸根离子 (NO_3^-) 的摩尔比例 G/N 来控制, 实验采用的分别为 0.25、0.36 和 0.55. 为提高纳米材料的结晶性, 分别在 700、850 和 1000℃ 对反应产物退火处理 1h.

体相 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 粉末样品采用高温固相法制备. 将 Y_2O_3 (99.999%)、 Eu_2O_3 (99.99%)、 ZrO_2 (分析纯) 按一定比例混合, 并研磨均匀压片, 然后放入高温箱式电阻炉烧结, 烧结温度为 1577℃, 烧结时间为 12h.

$\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒的盐酸“浸蚀”过程如下: 首先将 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米粉末样品在无水乙醇中进行变频超声分散 1h, 然后放入 50℃ 烘箱中去除无水乙醇, 接着向盛有样品的烧杯中加入浓盐酸, 并把烧杯置于磁力搅拌器上在通风橱中进行样品表面处理, 时间为 100h; 最后用去离子水反复清洗样品, 再将样品于 1000℃ 箱式电阻炉中退火 2h.

1.2 测试方法

采用日本岛津 SHIMADZU XD-D1 全自动 X 射线粉末衍射仪测量样品的 X 射线衍射谱, 研究样品的晶

体结构及其粒径尺寸; 采用荷兰 FEI 公司 Tecnai G220 透射电镜观察样品的形貌并估算颗粒大小; 采用日立 F-4500 荧光分光光度计 (Xe 灯或 532nm 激光作激发光源) 测试样品的激发光谱和发射光谱; 低温环境采用美国 Janis CCS-150 低温光谱系统 (最低温度可达 10K).

2 结果和讨论

2.1 样品的结构形貌分析

图 1 是不同 G/N 比例的 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 样品在 700、850、1000℃ 退火 1h 后的 XRD 图谱. 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 G/N 比的增大先增大后减小, 其中以 $G/N = 0.36$ 时衍射峰最强, 说明 $G/N = 0.36$ 时结晶最佳, 各衍射峰位置与 JCPDS No. 80-0471 一致, 表明不同 G/N 比制备的样品均为立方相萤石结构.

利用 Scherrer 公式 $D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$ 计算 $G/N = 0.36$ 、不同热处理温度样品的晶粒大小, 结果表明, 随着热处理温度的升高, 晶粒尺寸从 18.0nm 长大到了 21.4nm. 图 2(a) 是 $G/N = 0.36$ 、热处理温度为 1000℃ 样品的透射电子显微镜形貌图. 由图可知, 样品是由一些近球形小颗粒粘结在一起, 团聚严重, 颗粒粒径分布宽, 平均颗粒尺寸约为 30nm.

2.2 室温发光特性

图 3 是 $G/N = 0.36$ 、1000℃ 热处理、不同 Eu^{3+} 掺杂浓度样品的室温发射光谱 (激发光为 253nm), 光谱主要由 590nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶跃迁)、606nm、628nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶跃迁)、650nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 电偶跃迁)、708nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 电偶跃迁) 发光峰组成, 其中 606 和 628nm 发射最强. 随着 Eu^{3+} 离子掺杂浓度增加未发现浓度猝灭效应. 假定 Eu^{3+} 替代 Y^{3+} 离子, 处于 O_h

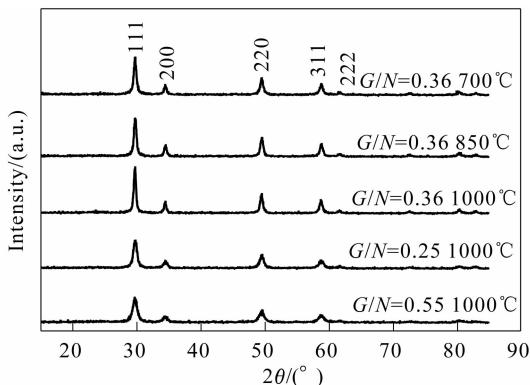


图 1 不同 G/N 比、不同热处理温度制备的 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : 1\% \text{Eu}$ 纳米微粒的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : 1\% \text{Eu}$ nanoparticles prepared with different G/N ratios heat-treated at different temperatures

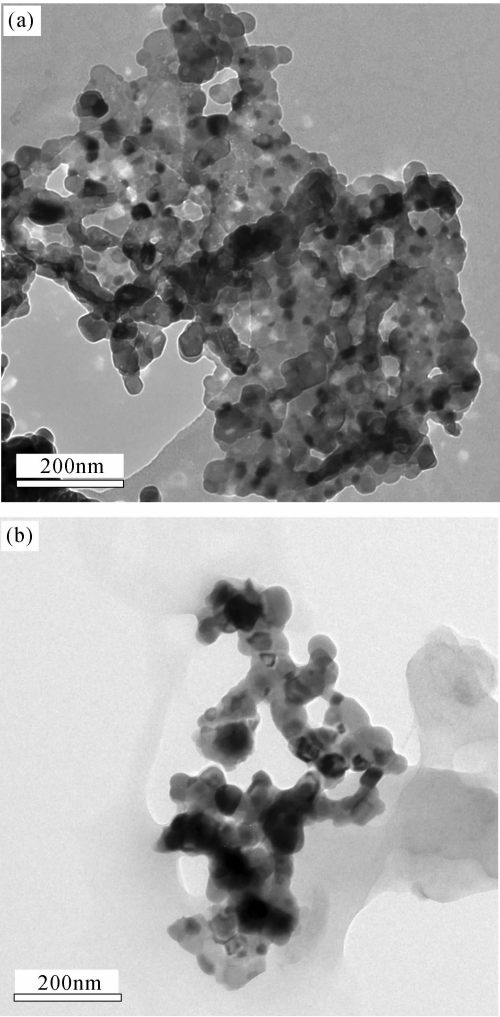


图 2 Y₂Zr₂O₇:1% Eu 纳米微粒的 TEM 照片
Fig. 2 TEM micrographs of Y₂Zr₂O₇:1% Eu nanoparticles
($G/N=0.36, T=1000^{\circ}\text{C}$) (a. Surface untreated, b. Surface treated)

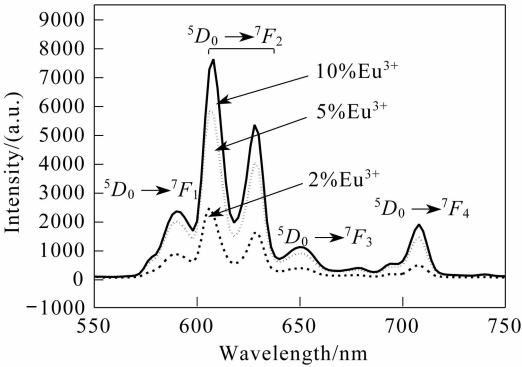


图 3 不同 Eu³⁺ 掺杂的 Y₂Zr₂O₇:Eu 纳米样品的室温发射光谱($\lambda_{\text{exc}}=253\text{nm}$)
Fig. 3 Emission spectra of Y₂Zr₂O₇:Eu nanoparticles with different Eu³⁺ dopings at room temperature ($\lambda_{\text{exc}}=253\text{nm}$)

晶场,该格位有反演对称中心,电偶极跃迁禁戒,但是我们发现 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 跃迁发射比 $^5D_0\rightarrow^7F_1$ 磁偶跃迁强得多,并且随着Eu³⁺掺杂浓度的增加,606与590nm

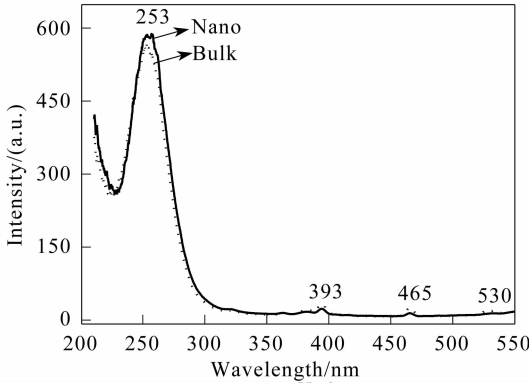


图 4 Y₂Zr₂O₇:1% Eu 纳米样品($G/N=0.36, T=1000^{\circ}\text{C}$)和体相样品的激发光谱
Fig. 4 Excitation spectra of nano ($G/N=0.36, T=1000^{\circ}\text{C}$) and bulk Y₂Zr₂O₇:1% Eu samples

发射的强度比 I_{606}/I_{590} 也增大.这说明因Eu³⁺取代Y³⁺离子造成了一定程度的偏离反演中心,形成了奇宇称的静态晶场和振动,它们部分地解除了Eu³⁺离子电偶跃迁的禁戒.在Y₂Zr₂O₇:Eu³⁺纳米晶中,606与590nm发射的强度比 I_{606}/I_{590} 较大也表明了该材料是一种良好的红色荧光粉^[9].

监测606nm发射峰,测量了Y₂Zr₂O₇:Eu³⁺纳米样品和体相材料的室温激发光谱,如图4所示,结果发现激光光谱是由占主导地位的Eu³⁺-O²⁻电荷迁移带(峰在253nm)和Eu³⁺的较高能级激发谱线组成,纳米样品的电荷迁移带较体相材料红移不显著.

2.3 变温发光特性

为研究Y₂Zr₂O₇:Eu³⁺纳米微粒不同位置处Eu³⁺离子的发光特性,测量了在532nm激光激发下其发射光谱随温度的变化,如图5所示.在室温~18K范围内,随着温度的降低,590nm($^5D_0\rightarrow^7F_1$ 磁偶跃迁)发射强度一直增强(在240~18K范围内增强不显著),而 $^5D_0\rightarrow^7F_{2,3,4}$ 电偶跃迁发射强度变化则复杂的多,在室温~240K随温度降低而增强,在240~40K随温度降低而减弱,在40~18K随温度降低再增强.对此本课题组认为:Eu³⁺离子在O_h对称下, $^7F_0\rightarrow^5D_2$ 吸收跃迁和 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 发射跃迁均为电偶极跃迁,都需要奇宇称振动声子的协助,而声子的平均数将随着温度T的上升而增大,因此, $^7F_0\rightarrow^5D_2$ 吸收跃迁速率 $B(T)\rho(\omega)$ ($\rho(\omega)$ 为激发光的能密度)和 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 发射跃迁速率 $A_2(T)$ 都会随温度T上升而增加,而 $^5D_0\rightarrow^7F_1$ 发射跃迁为宇称允许的磁偶跃迁,其发射跃迁速率 A_1 不随温度变化而变化.Eu³⁺离子的 5D_0 能级的布居主要是通过 $^5D_2\rightarrow^5D_1$ 和 $^5D_1\rightarrow^5D_0$ 多声子无辐射弛豫,弛豫率也随温度上升而增大,但因该弛豫率很大,通常可设为无限大,从而可将这步弛豫略去.于是,在稳定的激发和发光下有如下布居数平衡方程

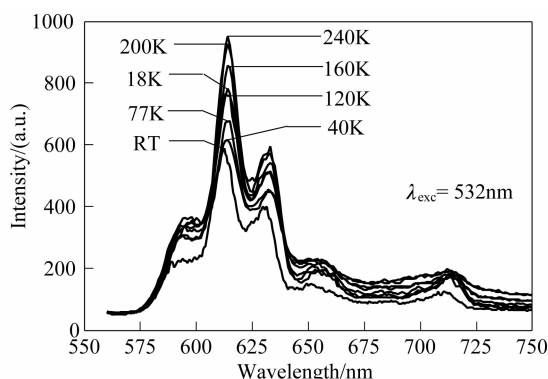


图5 不同温度下 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : 1\% \text{Eu}$ 纳米样品 ($G/N = 0.36$, $T = 1000^\circ\text{C}$) 的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : 1\% \text{Eu}$ nanoparticles ($G/N = 0.36$, $T = 1000^\circ\text{C}$) at different temperatures

$N(^7F_0) \cdot B(T)\rho(\omega) = N(^5D_0, T) \cdot [A_1 + A_2(T) + \dots]$
式中 \dots 表示到除 7F_1 、 7F_2 能级外其它 7F_J 能级的跃迁速率。 $N(^7F_0)$ 为基态布居,数值很大且不随温度变化。于是可知,当温度下降时, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发光稍微上升,说明 $N(^5D_0, T)$ 也稍微增大;在240~40K范围 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发光的下降,说明 $N(^5D_0, T)A_2(T)$ 减小,即 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发射跃迁速率 $A_2(T)$ 的减小超过了 $N(^5D_0, T)$ 的增大;而在室温~240K和40~18K范围内, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发光的上升,则表明此时跃迁速率 $A_2(T)$ 的减小不如 $N(^5D_0, T)$ 的增大显著。从图5中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发光曲线上也确能看出 $N(^5D_0, T)$ 的明显上升,特别在300~240K区间。对于上述实验和分析结果,我们认为可能与纳米微粒表面效应及表面层内 Eu^{3+} 离子的局域环境发生变化有关^[10,11]。

2.4 表面处理对发光特性的影响

实验采用超声变频技术和盐酸“浸蚀”技术对 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒进行了分散和表面处理,图2(a)和(b)是处理前后样品的透射电镜照片,从图可以看出纳米微粒的分散性有了明显提高,团聚程度减

小,粒径分布变窄,但粒径变化不大。图6给出了处理前后 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒及体相材料在253nm激发下的发射光谱(已对 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶跃迁归一化),分析得知处理前 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶跃迁发光强度相对比体相材料增强了60%,这是因为在纳米微粒表面层中的 Eu^{3+} 占据的格位较体相材料对称性更低;而表面处理相对强度比处理前下降了15%,这可能是因为酸“浸蚀”过程使纳米微粒表面层内 Eu^{3+} 离子部分地溶掉了,从而使占据表面层格位的 Eu^{3+} 离子数目减少^[11,12]。

3 结论

以甘氨酸作燃烧剂,采用低温燃烧法制备了 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶。在不同 G/N 比制备的样品经退火热处理后均得到了立方相萤石结构的 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶,其中 $G/N = 0.36$ 时退火温度为 1000°C 样品结晶最好,平均晶粒尺寸约为30nm。 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的发射主峰位于606nm,来源于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶跃迁,606nm发射的激发光谱主峰位于253nm,对应于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移态。与 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 体相材料发光特性对比,发现 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶跃迁相对发光强度较体相材料增强了60%,且随着温度的降低, Eu^{3+} 离子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=1,2,3,4)$ 跃迁发光强度均有变化。另外,对用盐酸“浸蚀”技术处理过的 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒发光特性研究表明: $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,3,4}$ 电偶跃迁与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶跃迁的相对强度较处理前减小了约15%。以上所观测到的结果均通过纳米微粒的表面效应和激活离子所处局域环境的变化进行了定性解释和讨论。

参考文献:

- [1] Bril A, Wanmaler W L. *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**(12): 1363-1368.
- [2] 谢平波, 张慰萍, 尹民. 无机化学学报, 1998, **13**(1): 53-58.
- [3] Kang Y C, Roh H S, Park S B. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**(4): 1601-1603.
- [4] 黄世华, 由芳田, 彭洪尚, 等. 中国稀土学报, 2007, **25**(4): 396-401.
- [5] 张吉林, 洪广言. 发光学报, 2005, **26**(3): 285-293.
- [6] Dhas N A, Patil K C. *J. Mater. Chem.*, 1993, **3**(12): 1289-1294.
- [7] McCauley R A, Hummel F A. *J. Lumin.*, 1973, **6**(2): 105-115.
- [8] 彭夷安, 林建华. 中国稀土学报, 1995, **13**(3): 218-222.
- [9] Zhang A Y, Lü M K, Zhou G J, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, **67**(11): 2430-2434.
- [10] 雷全胜, 黄世华, 彭洪尚, 等. 发光学报, 2006, **27**(3): 388-391.
- [11] 李丹, 吕少哲, 张继森, 等. 发光学报, 2000, **21**(2): 134-138.
- [12] 张慰萍, 尹民. 发光学报, 2000, **21**(4): 314-319.

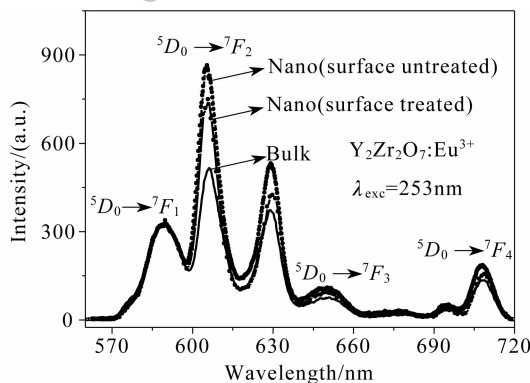


图6 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : 1\% \text{Eu}$ 纳米样品 ($G/N = 0.36$, $T = 1000^\circ\text{C}$) 在表面处理前后室温的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of untreated and treated $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : 1\% \text{Eu}$ nanoparticles ($G/N = 0.36$, $T = 1000^\circ\text{C}$) at room temperature