

# Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xEu 纳米荧光体的晶体结构和相变\*

马多多 刘行仁\* \*

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

**摘要** 首次报告 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xEu 纳米荧光体的晶体结构和相变. 由 X 射线衍射检测结果, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xEu 纳米荧光体存在体心立方和单斜多型结构. 和体材料的相变温度1250 相比, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xEu 纳米晶由立方到单斜相变温度升高到1300和1350 之间. 这一结果也从 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xEu 纳米荧光体的荧光光谱变化得到证实.

**关键词** Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xEu 纳米荧光体, 纳米晶, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 相变, 晶体结构

## 1 引 言

纳米材料科学是凝聚态物理和固体化学等交叉科学, 已成为新研究领域和研究热点. 相对其它纳米材料而言, 纳米发光材料的研究起步较晚, 所研究的种类很少, 因此纳米发光物理和材料科学研究迫在眉睫, 揭示和认识介于宏观和微观之间的纳米态所出现的新现象, 对丰富人们的认识, 成为亟待研究的一个前沿课题.

近年来, Eu<sup>3+</sup> 或 Tb<sup>3+</sup> 激活的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米发光材料的合成和发光性质的研究已不断报道<sup>[1-6]</sup>. 这里, 继我们对 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xEu 和 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xEu 纳米晶的合成和发光性质报告<sup>[4-6]</sup> 之后, 在这里着重报告 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xEu 纳米荧光体的晶体结构及其由立方到单斜的相变新结果.

## 2 样品制备和测试

掺4at. % Eu<sup>3+</sup> 的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米荧光体的合成采用均相沉淀法或超声均相沉淀法, 详见文献[5, 7]. 将市售的高纯 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原材料按比例磨混均匀, 在不同温度下合成, 其颗粒尺寸大约6μm, 称为体材料.

由透射电镜观测(TEM) 样品晶粒的大小, 一般为60nm. 而 X 射线衍射线宽法(Scherrer 公式) 获得的结果与 TEM 一致. 采用日本 D/max-τA 型转靶 X 射线衍射仪检测样品的晶体结构, 用标准硅粉进行校正. 选用 CuKα 辐射, X 射线波长 λ= 1.5406Å, 阳极电压为40kV.

## 3 结果和讨论

稀土倍半氧化物 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体结构和相变已被详细研究<sup>[8,9]</sup>, 是一种多型体, 有三种结构存在: A、B 和 C 型, 分别对应为六角、单斜和立方结构, 它们之间可以相变. 低温下, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 属体心立方结构; 高温时, 属单斜晶系. 在1210 K Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 开始发生由 C → B 型结构相变, 在 1250 K 下完全转变为单斜结构. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也存在类似性质, 在大约1100 K 发生由 C → B 型结构相变.

\* 国家科委“863”和中国科学院激发态物理开放室基金资助课题

\* \* 通讯联系人

在相同条件下,由X射线衍射测得不同灼烧温度下获得的纳米和体材料的  $Gd_2O_3:Eu$  荧光体的相结构.在 1200 下,纳米和体材料  $Gd_2O_3:Eu$  的晶格参数和国际公布的立方  $Gd_2O_3$ (1200) 的 JCPD 卡数据基本相同,均为体心立方纯相结构.但在 1220 时,体材料的相结构出现变化.  $Gd_2O_3:Eu$  体材料荧光体的 X 射线衍射图表明:在 1220 下合成的  $Gd_2O_3$  体材料立方结构中已含有少量单斜杂相;而 1250 以上温度合成的  $Gd_2O_3$  体材料完全是单斜结构的.在 1300 和 1350 制备的  $Gd_2O_3:Eu$  纳米荧光体的 X 射线衍射图分别表示在图 1(a) 和 (b) 中.由图 1 可知,1300 下制备的纳米晶仍为体心立方结构,而在 1350 下已完全转变为单斜晶体.也就是说,和体材料  $Gd_2O_3:Eu$  的结果相比,纳米  $Gd_2O_3:Eu$  由立方到单斜的相变温度显著升高,相变温度  $T$  发生在  $1300 < T < 1350$  之间,在 1350 时已完全转变为单斜相.这是一个新的重要现象.

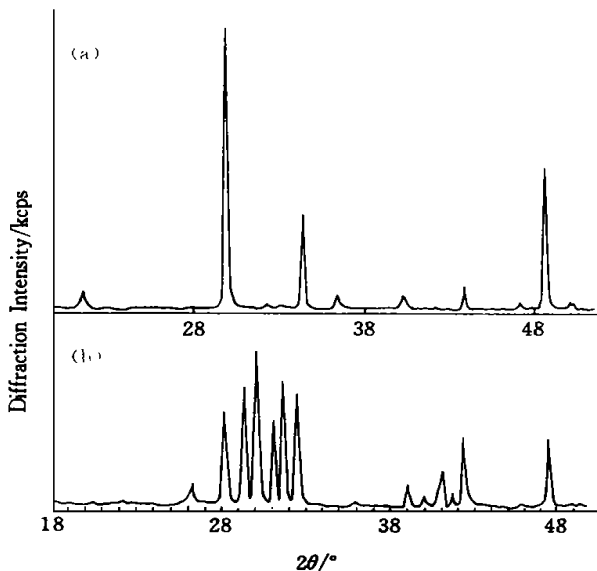


图1  $Gd_2O_3:Eu$  纳米荧光体的 X 射线衍射图

(a) 1300 制备的样品, (b) 1350 制备的样品

Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of the nanoscale  $Gd_2O_3:Eu$ . (a) Sample prepared at 1300 , (b) sample prepared at 1350 .

晶体的稳定结构是自由能最低的结构.晶体中,原子的振动(晶格振动)是晶体发生相变的内在原因<sup>[10]</sup>.引起晶体相变的因素很多,各种因素的影响又十分复杂.纳米  $Gd_2O_3$  相变温度升高反映纳米晶的相结构比相应体材料更稳定;相变温度升高可能与纳米颗粒尺寸和表面效应有关.

众所周知,在不同结构的晶体中,三价稀土离子的发射光谱是不同的.在立方  $Gd_2O_3$  中  $Eu^{3+}$  的发射光谱和在立方  $Y_2O_3$  中相同,主发射峰为 611nm;而在单斜  $Gd_2O_3$  中完全不同,几条主峰分别在 629, 623, 611 及 596nm 处.晶体结构和配位数不同,使在立方和单斜结构中  $Eu^{3+}$  离子的光谱性质出现本质上差异.为了确认  $Gd_2O_3:Eu$  纳米荧光体这个相变新现象,我们对其 1300 和 1350 纳米样品的发射光谱进行测试,发现 1300

下获得的纳米  $Gd_2O_3:Eu$  的发射光谱和立方  $Gd_2O_3:Eu$  及  $Y_2O_3:Eu$  相同,而 1350 的纳米样品和单斜  $Gd_2O_3:Eu$  体材料光谱完全相同.不同温度制备的样品中  $Eu^{3+}$  的发射光谱变化也证实上述纳米材料的相变结果.

## 4 结 论

综上所述,对  $Gd_2O_3:Eu$  纳米荧光体的晶体结构和相变的研究,首次发现  $Gd_2O_3:Eu$  纳米晶由立方 单斜相变温度  $T$  发生在  $1300 < T < 1350$  之间,在 1350 时,已完全转变为单斜晶相.纳米  $Gd_2O_3$  的相变温度比体材料相变温度 1250 显著升高.这个结果

意味着  $Gd_2O_3$  纳米晶的相结构比体材料更稳定。纳米晶相变温度升高, 可能与纳米颗粒尺寸和表面效应有关。

致谢 感谢葛中久研究员对样品进行 X 射线结构检测

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Tao Ye, Zhao Guiwen, Zhang Weiping *et al.*, Mater. Res. Bull., 1997, **32**(5): 501.  
 [ 2 ] 谢平波, 段昌奎, 张慰萍等. 发光学报, 1998, **19**(2): 123.  
 [ 3 ] Goldburt E T, Kulkarni B, Bhargava R N *et al.*, J. Lumin., 1997, **72-74**: 190.  
 [ 4 ] 裴轶慧, 刘行仁. 发光学报, 1996, **17**(1): 52.  
 [ 5 ] 马多多, 裴轶慧, 曹 林等. 发光学报, 1996, **17**(增刊): 88.  
 [ 6 ] Ma Duoduo, Liu Xingren, Lee Shuit-Tong, Proceedings of the Third Intern. Confer. on the Scin. and Techn. of Display Phosphors, 1997, p. 249. Nunton Beach, Calif. USA.  
 [ 7 ] 马多多. 博士学位论文, 中国科学院长春物理研究所, 1998, 6.  
 [ 8 ] Warshaw I, Roy R. J. Phys. Chem., 1961, **65**: 2048.  
 [ 9 ] Eyring L. Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earths, 1979, **3**: 337.  
 [ 10 ] 郑 轶. 结构矿物学导论. 北京大学出版社, 1992, 266.

## CRYSTAL STRUCTURES AND PHASE TRANSITION ON $Gd_2O_3:Eu$ NANOPHOSPHORS

Ma Duoduo<sup>a)</sup> Liu Xingren<sup>a, b)</sup>

<sup>a)</sup> (Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

<sup>b)</sup> (Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

### Abstract

In this paper, the crystal structures and phase transition on  $Gd_2O_3:Eu$  nanophosphors have investigated for the first time. The crystal structures of  $Gd_2O_3:Eu$  nanophosphors by X-ray diffraction show a body-cubic and monoclinic. As observed in XRD analysis, the transition temperature from cubic to monoclinic phase in  $Gd_2O_3:Eu$  nanocrystal increased to 1300 ~ 1350 from 1250 for bulk material. The result is also confirmed by the changing of the  $Eu^{3+}$  emission spectra of  $Gd_2O_3:Eu$  nanophosphors.

**Key words**  $Gd_2O_3:Eu$  nanophosphor, nanocrystal,  $Gd_2O_3$ , phase transition, crystal structure