

纳米 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 的化学制备、 结构分析和光谱特性*

廉 锐^{a, b)} 尹 民^{b)} 张慰萍^{b)}
霍承松^{b)} 吴伟达^{b)} 夏上达^{b)}

^{a)}(中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

^{b)}(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要 首次报道了纳米 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 粉末材料的化学制备方法和光谱特性, 结构分析证实共沉淀法制得的样品为粒径20nm的纳米微晶. 对激发 Pr^{3+} 离子 $^3\text{P}_0$ 能级下的光谱性能进行了测量, 同在体材料中一样, 得到了来自较高能级 $^3\text{P}_1$ 强发射. 研究表明这是由不同 Pr^{3+} 间有效的 $\{^1\text{D}_2 \times ^3\text{H}_6, ^3\text{P}_1 \times ^3\text{H}_4\}$ 交叉弛豫能量传递造成的.

关键词 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$, 纳米, 光谱

1 引 言

三价稀土离子 Pr^{3+} 在许多材料中的光谱简单而有代表性, 近年来在稀土氯化物、氟化物、硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐等基质中掺杂 Pr^{3+} 离子的研究引起了广泛的注意, 其上转换现象和作为激活离子用于紫外可调谐激光材料及快闪烁体的可能性已有深入研究^[1, 2]. 对于核废料处理中的锕系离子固化, YPO_4 是一种很好的基质^[3], 可用于包容多种放射性离子, 固溶度很高并具有良好的化学稳定性、抗浸出性和抗辐射性. 研究电子组态为 $4f^2$ 的 Pr^{3+} 离子在 YPO_4 中的发光特性可以模拟组态为 $5f$ 的锕系离子如 U^{4+} 等, 这在核废料处理领域有相当应用前景. 但是对 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 的光谱研究开展的很少, 最近有对其紫外区带状发光谱的观测和指认^[4], 而关于纳米 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 尚未见有报道. 我们首次报道了 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 纳米微晶的化学制备方法, 对其进行了结构成分分析和光谱特性测量, 并结合不同 Pr^{3+} 掺杂浓度的样品和不同温度下的发射光谱作出了对主要谱线对应跃迁的指认, 解释了其光谱特性的机理.

2 实验方法

2.1 样品制备

所用样品 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 系以 Y_2O_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 Pr_6O_{11} 为原料, 共沉淀法制得. 采用共沉淀法可制备活性大、颗粒细和分布均匀的坯料, 有利于优化材料结构和降低烧结温度. 分别将 Y_2O_3 和 Pr_6O_{11} 溶于硝酸和盐酸, 配成一定浓度的 Y^{3+} 和 Pr^{3+} 的标准溶液, 按比例混合并加入足量水稀释, 调节溶液 pH 值, 加入适量 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液, 过滤收集

* 国家自然科学基金(19774052, 19674052), 国家教委高校博士点基金, 国家教委留学回国人员科研启动基金和中国科学院留学经费择优支持基金资助项目

沉淀物, 烘干研磨, 然后在还原性气氛中于 $700 \sim 900$ 煅烧即可得到纳米 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 粉末. 这同高温固相反应法制备 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 所需的 1200 以上制备温度相比, 显然具有很大优势, 易于推广.

2.2 测试

1. 用日本理学 D/mar-rA 型 X 射线衍射分析仪对样品进行结构分析.
2. 用日本日立 H-800 型透射电子显微镜观察样品的晶粒形貌、尺寸及电子衍射图样.
3. 用德国 CARL ZEISS GDM-1000 双光栅单色仪测定样品的发射光谱, 激发光源为波长 488nm 的氩离子激光器, 由计算机采集数据绘制光谱图.

3 结果及分析

X 射线衍射结果表明, 所得样品为结晶相, 其衍射图谱与国际晶体标准衍射卡片 No. 9 ~ 377 相符, 为空间群 D_{4h}^{19} 的四方晶系磷钇矿结构 YPO_4 , 其中 Y^{3+} 的格位对称性为 D_{2d} , 掺杂 Pr^{3+} 离子取代 Y^{3+} 的格位, 不同掺杂浓度的样品 X 射线衍射图谱基本相同(见图1). 从衍射峰半高宽根据谢乐公式计算出样品的平均粒径为 $10 \sim 20\text{nm}$. 透射电镜观察结果也证实材料的粒径约 20nm , 而其电子衍射图呈环状, 再次说明样品确实为纳米晶.

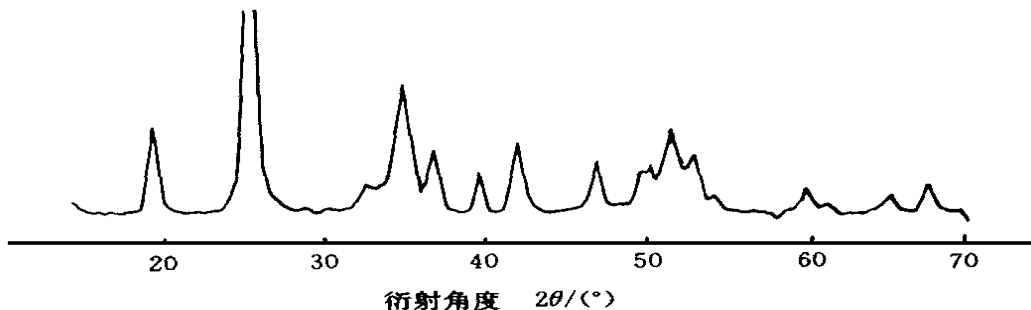
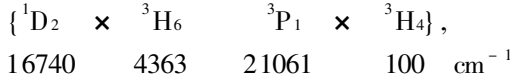


图1 纳米 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}_{0.01}$ 的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD spectrum of $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}_{0.01}$ nanocrystal.

图2和图3分别给出了纳米 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 粉末材料在不同 Pr^{3+} 掺杂浓度和不同温度下的发射光谱. 在波长为 488nm (20491cm^{-1}) 的氩离子激光激发下, 样品有较强的红色发光, 光谱与体材料相近, 同样观察到 ${}^3\text{P}_1$ 的强发射, 谱线没有加宽, 发光亮度仅略低于体材料, 说明采用共沉淀法制备的纳米 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 材料就发光性能来说与高温固相反应法制备的体材料相当, 但其浓度和温度特性与体材料相比有明显不同^[6]. 谱线主要集中在 $15000 \sim 17000\text{cm}^{-1}$ 范围, 参照 YPO_4 中 Pr^{3+} 的能级数据及选择定则^[5]和激发光谱的实验结果, 可将主要谱线对应的跃迁分别指认为: (1) ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (峰位 16175cm^{-1}), (2) ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (峰位 16749cm^{-1}), (3) ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (峰位 16328cm^{-1}) 和 (4) ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ (峰位 15404cm^{-1}). 由于激发光子的能量仅略高于 Pr^{3+} 的 ${}^3\text{P}_0$ 能级 (20475cm^{-1}), 相当于对 ${}^3\text{P}_0$ 进行了选择激发, 所以 ${}^3\text{P}_0$ 能级有较强发光. 同时因为 ${}^1\text{D}_2$ 能级的寿命很长, 体系中存在一个十分有效的交叉弛豫上转换过程^[6]:



由于其能量失配非常小(58cm^{-1}), 很容易被晶格吸收, 所以可观测到来自 3P_1 的强发射.

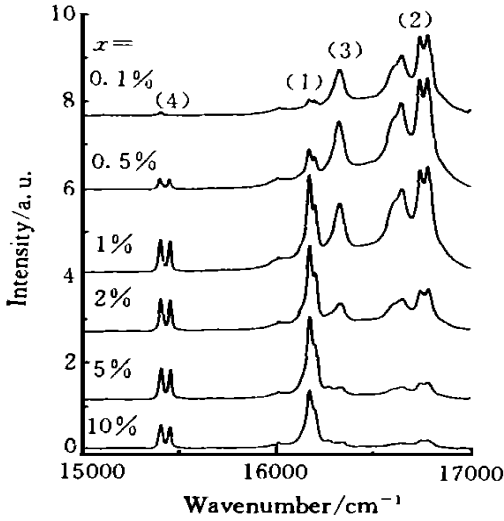


图2 纳米 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}_x$ 在不同 Pr^{3+} 离子掺杂浓度下的室温发射光谱

Fig. 2 Emission spectra of $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}_x$ nanocrystal with various concentration of Pr^{3+} ions at RT.

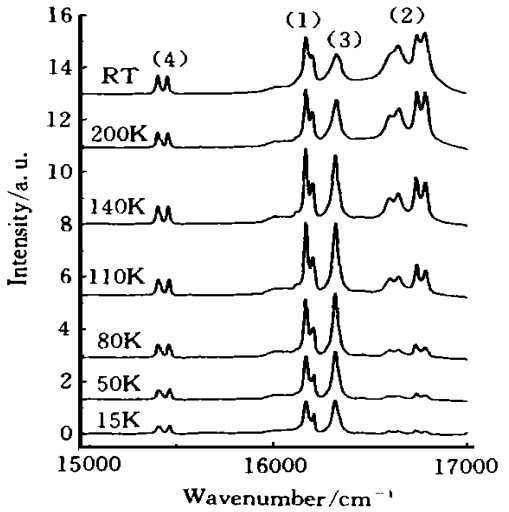


图3 纳米 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}_{0.01}$ 在不同温度下的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}_{0.01}$ nanocrystal in various temperatures.

各谱线的相对强度明显与样品中 Pr^{3+} 掺杂浓度有关. 在图2中, 掺杂浓度很低时 (1) 和 (4) 很弱而 (2) 和 (3) 很强, 当浓度达到1% 时, 来自 3P_0 的谱线迅速增强, 而来自 1D_2 和 3P_1 的谱线在浓度超过1%后明显减弱. 这是因为既然 3P_1 上的粒子在室温时绝大部分来自 1D_2 , 当 1D_2 发生浓度猝灭时, 3P_1 随之猝灭. 图4给出了各能级发光强度与 Pr 浓度的关系曲线, 从发光性能的角度来说, 3P_0 能级发光的最佳浓度在1.3%附近, 1D_2 和 3P_1 发光的最佳浓度要略低一些, 在0.7%附近, 而材料整体的最佳发光浓度约为1%.

当测量温度变化时, 谱线的相对强度也相应发生变化: 由图3可看出, 随着温度的降低, 来自 3P_0 的谱线强度基本不变, 而来自 3P_1 的谱线逐渐减弱, 同时来自 1D_2 的谱线相对有所增强. 这是由于低温下声子密度减小, 交叉弛豫几率下降, 同时从 3P_0 热激发到

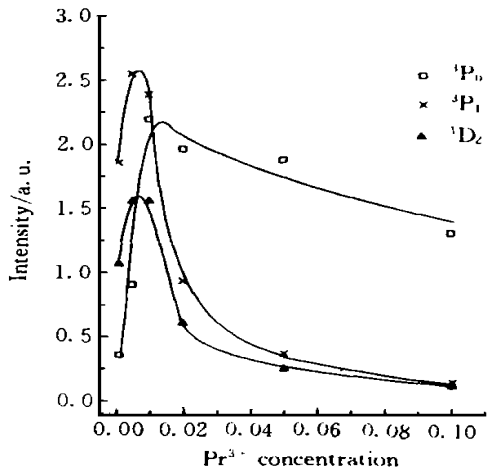


图4 3P_0 、 3P_1 和 1D_2 能级发光强度的浓度依赖关系

Fig. 4 Concentration dependence of 3P_0 、 3P_1 and 1D_2 emission.

$^3\text{P}_1$ 的粒子数也减少之故. 值得注意的是谱线相对强度随掺杂浓度和温度的变化规律有显著差异: 在图2中, $^3\text{P}_1$ 、 $^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{D}_2$ 、 $^3\text{H}_4$ 跃迁的谱线随浓度一致变化, 而在图3中, 两者变化规律相反, 说明来自 $^3\text{P}_1$ 的交叉弛豫上转换发光是一个声子参与过程. 在实验中没有观察到任何谱峰位置随掺杂浓度或测量温度的移动.

4 结 论

综上所述, 共沉淀法是制备纳米 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 粉末材料的有效手段, 可以在较低温度下制备颗粒细、晶形好的 $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ 纳米晶. 选择激发 $^3\text{P}_0$ 时, $^3\text{P}_1$ 、 $^3\text{H}_6$ 的跃迁源自 Pr^{3+} 间的强耦合造成的交叉弛豫上转换过程.

参 考 文 献

- [1] Pedrini C, Bouttet D *et al*, *Opt. Mater.*, 1994, **3**: 81.
 [2] Jang K W, Meltzer R S *et al*, *J. Lumin.*, 1994, **58**: 311.
 [3] Boatner L A *et al*, in: *The Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Vol. 2, p. 289.
 [4] Zhang Weiping, Yin Min *et al*, *Chin. J. Lumin.*, 1996, **17**(Supp.): 129(in Chinese).
 [5] Hayhuist T *et al*, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**(8): 3960.
 [6] Lian Rui, Yin Min, Zhang Weiping *et al*, *J. Chin. RE Soc.*, 1998, **16**(Supp.): 1039(in Chinese).

CHEMICAL PREPARATION, STRUCTURE ANALYSIS AND SPECTRUM CHARACTERISTICS OF $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ NANOCRYSTAL

Lian Rui^{a,b)} Yin Min^{b)} Zhang Weiping^{b)}
Huo Chengsong^{b)} Wu Weida^{b)} Xia Shangda^{b)}

^{a)}(*Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026*)

^{b)}(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract

The chemical preparation method and spectrum characteristics of $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$ nanocrystal powder are reported for the first time. The structure analysis shows that the sample is nano-material with radius of about 20nm. A strong emission from $^3\text{P}_1$ level of Pr^{3+} ion is observed under excitation at $^3\text{P}_0$ level by a Ar^+ laser set at 488nm. This is caused by the efficient cross-relaxation energy transfer of $\{^1\text{D}_2 \times ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{P}_1 \times ^3\text{H}_4\}$ between different Pr^{3+} ions.

Key words $\text{YPO}_4 \cdot \text{Pr}^{3+}$, nanocrystal, spectrum