

文章编号: 1000-7032(2009)02-0228-05

# 纳米晶 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的制备与发光性质

刘林峰, 吕树臣

(哈尔滨师范大学 纳米功能材料研究黑龙江省重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘要:** 利用共沉淀法制备了纳米晶  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉体。在不同掺杂浓度、不同煅烧温度的系列样品中, 均观测到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征发射。样品的晶相与发射性质的研究表明: 所制备的样品经  $800 \sim 1300^\circ\text{C}$  热处理后, 晶相为立方相,  $1400^\circ\text{C}$  时开始向单斜相转变。荧光强度与  $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂浓度关系研究表明: 在不同掺杂浓度中,  $\text{Eu}^{3+}$  离子浓度为 4% 时其相对发射强度最强。在三个不同的煅烧温度中, 经  $800^\circ\text{C}$  煅烧的样品其发光效果最好。此外还观察到电荷转移激发态以及基质、 $\text{Gd}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  之间的能量传递。激发谱包含三部分, 即电荷转移带、 $\text{Eu}^{3+}$  的 4f 内壳层电子跃迁和  $\text{Gd}^{3+}$  的激发谱。

**关 键 词:** 纳米晶  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ; 光致发光; 能量传递; 稀土掺杂

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引言

早在 1964 年, Bril 和 Wanmaker 共同研究了  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的荧光光谱, 发现  $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  离子间的能量传递<sup>[1]</sup>。因  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  优越的发光性能而备受研究者关注,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  已被用于高清晰度电视、投影电视、平板显示, 绿色照明工程等领域<sup>[2]</sup>。商用荧光粉一般采用高温固相法合成, 颗粒一般为微米级且形状不易控制。近年来, 由于介观效应使纳米材料表现出独特的物理化学性质, 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研究热点。目前, 纳米材料制备技术的发展以及其所具有的特异光学性质使纳米发光材料引起了越来越多的科研工作者的关注<sup>[3~12]</sup>。纳米级的发光材料的主要合成方法有燃烧法、配合物前驱体热分解法、超声化学法、凝胶法等, 采用以上方法制备的纳米颗粒形状一般不规则或工艺时间长。本文为克服上述方法的缺点采用共沉淀法制备了纳米晶  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  样品。我们前面的工作表明<sup>[13~17]</sup> 共沉淀法具有价格低廉、工艺简单、制备温度低、均匀性好、可实现宽浓度范围的均匀掺杂等优点。为此, 本文采用共沉淀法并辅以适当的后处理工艺可制备

出纳米级  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光体, 并对其发光性质进行了研究, 分析了掺杂浓度和不同烧结温度等因素对稀土离子特征发射性质的影响。

## 2 实验

本文中我们采用共沉淀法制备了  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶粉体。首先按照一定的摩尔分数称取一定质量的原料  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.95%) 和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%), 将其溶于  $\text{HNO}_3$  分别配成一定比例的硝酸盐溶液。在磁力搅拌的条件下向已加入少量聚乙二醇的  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  溶液中缓慢地滴入  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液, 滴加完成后继续搅拌, 以保证  $\text{Eu}^{3+}$  均匀分散到硝酸盐溶液中, 并缓慢地向上述混合溶液中滴入适量的  $\text{NaOH}$  溶液, 直至 pH 值大于 7, 恒温反应 1 h。将沉淀洗涤, 然后将样品在真空干燥箱中烘干后研磨成粉末, 再置于马福炉和硅钼棒炉中分别在  $800, 950, 1100, 1300, 1400^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h, 得到  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶粉体。样品的 X 射线衍射 (XRD) 谱是用丹东射线仪器厂生产的 Y2000 型 XRD 仪测得, 实验中用  $\text{Cu}$  靶  $\text{K}\alpha$  线做辐射源。光致发光光谱及其激发光谱用日立 F-4500 型分光光度计测得。所有测试均在室温下进行。

收稿日期: 2008-08-17; 修订日期: 2008-11-05

基金项目: 哈尔滨师范大学骨干教师资助计划(2000J01)资助项目

作者简介: 刘林峰(1978-), 男, 黑龙江尚志人, 主要从事纳米稀土发光材料的研究。

E-mail: llf-happy@163.com, Tel: (0451)88067320

### 3 结果与讨论

#### 3.1 晶相结构

图1为800, 950, 1 300, 1 400 °C烧结后所得样品的XRD谱线。从XRD图谱中可看出800 °C烧结的样品出现宽而弱的衍射峰, 说明样品的粒径较小。随着煅烧温度的升高, 衍射峰逐渐变强, 而半峰全宽逐渐变窄, 但X射线衍射图谱衍射峰的位置基本没有改变。经与JCPDS卡片12-797相对比可知, 它属于立方晶系 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 没有多余的杂峰。由此可见, 前驱体经煅烧即可得到 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , 且结晶状态良好。与传统的高温固相法相比, 煅烧温度降低了很多。在800~1 300 °C之间, 随着煅烧温度的升高, 无新的衍射峰出现, 只是原有的衍射峰更强、更加尖锐, 说明随着温度升高, 无新相生成, 只是结晶更完整。当烧结温度为1 400 °C时, 开始出现立方晶相向单斜晶相的转变, 产物为两相混合。

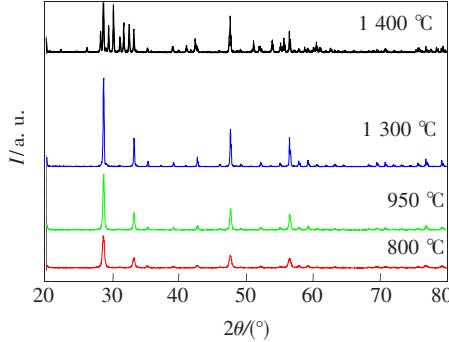


图1 不同煅烧温度制备的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:4\%\text{Eu}^{3+}$ 样品的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:4\%\text{Eu}^{3+}$  samples sintered at different temperature

#### 3.2 室温发射和能量传递

我们制备的 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂的系列样品均有很强的 $\text{Eu}^{3+}$ 特征发射。激发波长分别为255, 276, 308, 314, 395, 465, 467 nm。我们发现255 nm的激发峰最强。图2是纳米晶 $\text{Gd}_2\text{O}_3:4\%\text{Eu}^{3+}$ 经800 °C煅烧的样品在激发 $\text{Eu}^{3+}$ 的不同4f能级时的发射光谱。从图中可以看出它们的发光强度差别较大。其中467 nm激发时发射最强, 465 nm激发次之。由图3(a)可见掺杂摩尔分数为4%的样品在255 nm和276 nm波长激发下 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶样品发射光谱线形相同, 而强度不同, 255 nm激发的特征峰强度比276 nm的强。图3(b)是经600, 800, 1 300, 1 400 °C处理后的样

品用276 nm波长激发时发射光谱, 可以看出谱线结构相同, 但800 °C处理的样品的发射强度最强。1 400 °C处理的样品发光谱发生了很大的变化, 是由于晶相发生变化的结果。 $\text{Eu}^{3+}$ 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁的发射峰位置与其所处的晶格环境有关, 在本实验中没有观察到各发射峰位置的变化, 这是

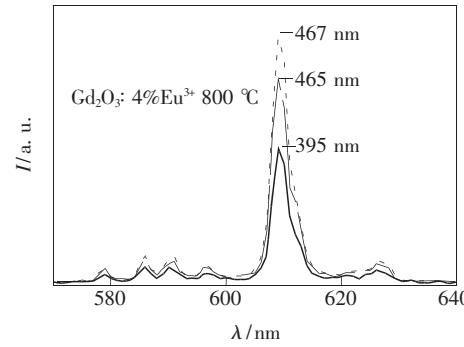


图2  $\text{Gd}_2\text{O}_3:4\%\text{Eu}^{3+}$ 经800 °C煅烧后在不同激发波长激发时的发射光谱

Fig. 2 Emission spectra of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:4\%\text{Eu}^{3+}$  samples sintered at 800 °C under different wavelengths excitation

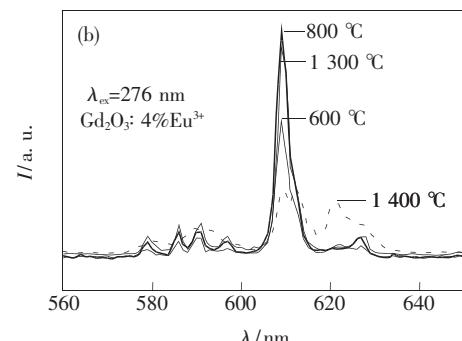
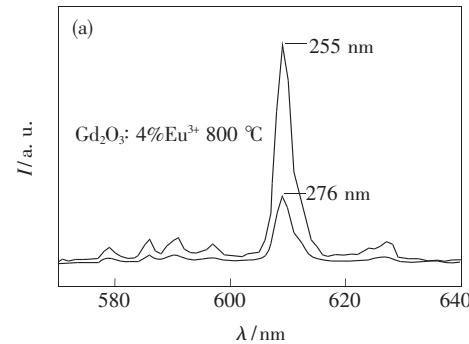


图3 (a)255, 276 nm激发下 $\text{Gd}_2\text{O}_3:4\%\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶样品发射谱; (b)  $\text{Gd}_2\text{O}_3:4\%\text{Eu}^{3+}$ 在不同煅烧温度时的发射谱, 激发波长为276 nm

Fig. 3 (a) Emission spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  for  $\text{Gd}_2\text{O}_3:4\%\text{Eu}^{3+}$  under 255 nm and 276 nm excitation; (b) Emission spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  for  $\text{Gd}_2\text{O}_3:4\%\text{Eu}^{3+}$  sintered at different temperature under 276 nm excitation.

因为在立方和单斜相  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  中占据不同格位  $\text{Eu}^{3+}$  离子发射光谱的展宽较大, 同时我们用的 F-4500 光谱仪的最小分辨波长仅为 0.2 nm。

$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶激发光谱由 3 个部分组成: (1)  $\text{Eu}^{3+}$  的电荷转移带; (2)  $\text{Gd}^{3+}$  的 4f 能级吸收线; (3)  $\text{Eu}^{3+}$  的 4f 能级吸收线。 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶中  $\text{Eu}^{3+}$  离子的 609 nm 发射在 200~300 nm 光谱范围内的激发光谱如图 4 所示, 较强电荷转移带 CTB (charge transfer band) 中心位于 255 nm 附近, CTB 明显占主要地位。图 5 为 300~560 nm 光谱范围内, 对立方纳米晶  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  监测  $\text{Eu}^{3+}$  的 580 nm 发射的激发光谱。激发光谱的谱线中包含  $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  两个离子跃迁谱线, 276 nm 激发峰和 308 nm 激发峰、314 nm 激发峰分别对应  $\text{Gd}^{3+}$  的  $^8\text{S}_{7/2}\rightarrow{}^6\text{I}_J$  跃迁和  $^8\text{S}_{7/2}\rightarrow{}^6\text{P}_J$  跃迁, 这说明发生了

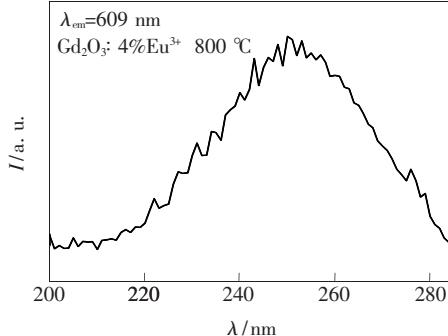


图 4 监测 609 nm 发射,  $\text{Gd}_2\text{O}_3: 4\% \text{Eu}^{3+}$  的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectra of  $\text{Gd}_2\text{O}_3: 4\% \text{Eu}^{3+}$  when monitoring 609 nm emission

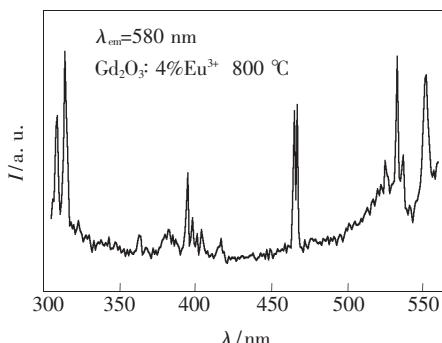


图 5 监测 580 nm 发射,  $\text{Gd}_2\text{O}_3: 4\% \text{Eu}^{3+}$  在 300~560 nm 的激发谱

Fig. 5 Excitation spectra of  $\text{Gd}_2\text{O}_3: 4\% \text{Eu}^{3+}$  in the region from 300 nm to 560 nm while monitoring 580 nm emission

$\text{Gd}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$  间的能量传递, 而且是很有效的, 其余的激发峰代表  $\text{Eu}^{3+}$  离子的 4f-4f 内壳层电子跃迁, 分别归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的较高能级:  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$ ,  $^5\text{D}_3$ ,  $^5\text{L}_J$ ,  $^5\text{D}_J$  及  $^5\text{D}_4$  能级激发跃迁, 激发特征峰强度是逐渐升高, 而且线宽较窄, 特别是 465 nm 和 467 nm 两峰相差 2 nm, 但还是能很明显地分辨出来。

### 3.3 浓度猝灭

图 6 给出了 800 °C 煅烧后的不同掺杂浓度样品中,  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$  的发射带积分强度与  $\text{Eu}^{3+}$  离子浓度的关系曲线。从该图中可见, 荧光强度先随浓度提高而增强, 在浓度达到 4% 时荧光强度最大, 然后又随之降低, 发生了浓度猝灭现象。其余温度煅烧后的不同掺杂浓度样品中, 具有完全相同的浓度猝灭规律, 只是荧光强度比 800 °C 煅烧后的要弱得多。

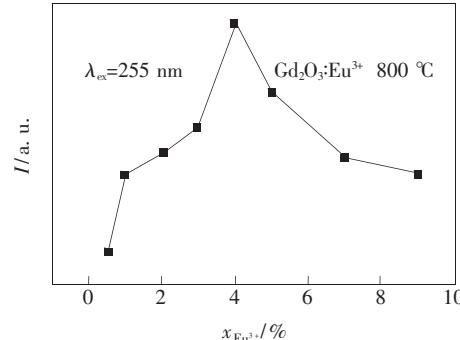


图 6  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  中  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度猝灭曲线

Fig. 6 Emission intensities of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  as a function of  $\text{Eu}^{3+}$  concentration under 255 nm excitation

## 4 结 论

利用共沉淀法制备的纳米晶  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  系列粉体中, 均观测到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的强室温发射, 发射带分别属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_{0,1,2}$  系列跃迁。通过对所制备样品的晶相结构和发光性质的研究发现: 在煅烧温度 1 400 °C 以下, 不同热处理温度, 不同掺杂浓度下样品, 晶相相同, 发光中心相同。在不同的样品中, 均有基质和  $\text{Gd}^{3+}$  离子向  $\text{Eu}^{3+}$  离子的能量传递过程。当激发基质时更有利于 609 nm 的发射。通过对荧光强度与激活离子 ( $\text{Eu}^{3+}$  离子) 浓度的关系研究发现,  $\text{Eu}^{3+}$  离子在纳米晶  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  基质中存在浓度猝灭现象。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Bril A, Wanmaler W L. Fluorescent properties of some europium-activated phosphors [ J ]. *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**(12):1363-1367.
- [ 2 ] Kang Y C, Park S B, Lenggoro I W, et al.  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphors particles with sphericity, submicron size and non-aggregation characteristics [ J ]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, **60**(3):379-384.
- [ 3 ] Ma Duoduo, Liu Xingren, Kong Xianggui. Spectral properties of cubic  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  nanocrystals [ J ]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 1999, **17**(2):176-179 (in Chinese).
- [ 4 ] Zhang Weiping, Yin Min. Preparation and properties of nanometric scale luminescent materials doped by rare earth [ J ]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2000, **21**(4):314-319 (in Chinese).
- [ 5 ] Li Yanhong, Hong Guangyan. Synthesis and luminescence properties of nanocrystals  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  by sol-gel method [ J ]. *J. Changchun University of Science and Technology* (长春理工大学学报), 2004, **27**(4):4-6 (in Chinese).
- [ 6 ] Gu Mu, Qiu Longqing, Liu Xiaolin, et al. Luminescence properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  sol-gel method thin films [ J ]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2005, **125**(18):1190-1194 (in Chinese).
- [ 7 ] Yu Xue, Xu Haigang, Yin Jiang, et al. Enhanced photoluminescence of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$  nanocrystals by  $\text{Li}^+$  doping [ J ]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(5):754-759 (in Chinese).
- [ 8 ] Song Hongwei. Recent developments on rare earth doped oxide nanocrystals [ J ]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):921-936 (in Chinese).
- [ 9 ] Liu Chunxu, Zhang Jisen, Lu Shaoze, et al. The spontaneous radiation of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystalline surrounded by different media [ J ]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):1059-1062 (in Chinese).
- [ 10 ] Liu Guixia, Hong Guangyan, Sun Duoxing. Preparation of spherical nanometer  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  luminescent materials [ J ]. *Chin. J. Inorganic Chem.* (无机化学学报), 2004, **20**(11):1367-1370 (in Chinese).
- [ 11 ] Liu Huangqing, Qin Weiping, Zhang Jisen. Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in nanocrystalline zirconia [ J ]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2005, **25**(1):19-22 (in Chinese).
- [ 12 ] Qiu Longqing, Liu Xiaolin, Gu Mu, et al. Preparation and characterization of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  sol-gel thin films for X-ray imaging [ J ]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2004, **22**(5):673-677 (in Chinese).
- [ 13 ] Yu Ying, Lu Shuchen, Zhou Baibin, et al. Preparation and upconversion emission of nanocrystalline  $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  [ J ]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2006, **55**(8):4332-4336 (in Chinese).
- [ 14 ] Liu Jinxia, Lu Shuchen, Li Xiuming. Preparation and luminescence of nanocrystalline  $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+},\text{Sm}^{3+}$  [ J ]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2006, **26**(4):605-609 (in Chinese).
- [ 15 ] Li Xiuming, Lu Shuchen, Liu Jinxia. Preparation and luminescent properties of nanocrystalline  $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$  [ J ]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(3):378-382 (in Chinese).
- [ 16 ] Zhou Wei, Lu Shuchen. Photoluminescent properties and energy transfer processes of nanocrystalline  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}^{3+}$  [ J ]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):176-181 (in Chinese).
- [ 17 ] Liu Jinxia, Lu Shuchen, Li Xiuming. Preparation and luminescent properties of nanocrystalline  $\text{ZrO}_2:\text{Sm}^{3+}$  [ J ]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2004, **22**(6):867-870 (in Chinese).

## Preparation and Luminescent Properties of Nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

LIU Lin-feng, LU Shu-chen

(Province Key Laboratory of Functional Nano-size Materials, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

**Abstract:** The phosphorous powders of nanocrystalline  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  were prepared by co-precipitation method. The room temperature sharp characteristic emissions of  $\text{Eu}^{3+}$  ions were observed for the samples sintered under different temperatures and doped concentrations. The crystalline phases and luminescent properties

of the samples were studied. The results showed that there exist different crystalline phases in the samples which were sintered at different temperature region from 800 °C to 1 300 °C. The cubic phase was observed when the samples were sintered in the temperature region 800 ~ 1 300 °C, and the cubic-monoclinic mixture phases were observed when the sintering temperature was 1 400 °C. The effect of the Eu<sup>3+</sup> doping concentration on the fluorescence emission intensity was discussed. The optimum doped concentration for the luminescence intensity of Eu<sup>3+</sup> is determined to be 4% for the cubic structure samples. The optimum post-treatment temperature for obtaining the most intense emission is determined to be 800 °C for the cubic structure. Effective charge-transfer excitation and the energy transfer from the host and Gd<sup>3+</sup> to Eu<sup>3+</sup> were observed. The excitation spectrum is composed of three components, namely, the charge transfer band, intra 4f-configuration transitions of Eu<sup>3+</sup>, and the excitation spectrum of Gd<sup>3+</sup>.

**Key words:** nanocrystalline Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>; photoluminescence; energy transfer; rare earth doping

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55Hx

**PACC:** 3250F; 7855

**Document Code:** A