

文章编号: 1000-7032(2009)05-0640-04

纳米 CaO: Eu³⁺ 的制备及发光性质

姜晓岚, 吕树臣*

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

摘要: 利用共沉淀法制备了纳米 CaO: Eu³⁺ 发光粉体。并对不同掺杂浓度和不同煅烧温度下所制备的 CaO: Eu³⁺ 粉体进行室温发光性质的研究。在室温下观测到 CaO: Eu³⁺ 样品具有较强的 Eu³⁺ 离子特征发射。通过对不同煅烧温度下样品发射谱的对比,发现样品在 591 nm 和 610 nm 处的发射峰积分强度比随着煅烧温度的升高而降低,说明在不同的煅烧温度下, Eu³⁺ 占据了两种不同的格位。对样品强发射峰进行监测,可观测到样品中的 O²⁻ 和 Eu³⁺ 离子之间形成的电荷迁移态。通过对不同掺杂浓度下 Eu³⁺ 离子发射光谱,发现将 Eu³⁺ 掺杂到 CaO 基质中的适宜浓度为 4%。

关 键 词: CaO: Eu³⁺; 共沉淀法; 电荷迁移态

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引言

当前,以稀土或过渡金属离子为激活离子,以氧化物为基质的发光材料制备是一个非常活跃的研究领域。从理论上讲,稀土掺杂的氧化物荧光材料的能级结构和荧光特性是一个全新的领域;从荧光机制来讲,稀土掺杂的氧化物荧光材料和半导体荧光材料完全不同,从材料发光机理到材料发光中心都有很大区别。因此,稀土掺杂的氧化物荧光材料的能级结构和光谱特性成为人们感兴趣的研究领域^[1,2]。目前对稀土掺杂的氧化物荧光材料的研究主要集中在两个方面:一是从基质入手,实验选择不同的基质以求开发出新型的性质更好的荧光材料;二是进行多元的稀土掺杂氧化物纳米荧光材料的合成。近年来,很多稀土元素被成功地应用于荧光材料的合成,同时也出现了很多性质优良的基质如 ZnO, ZrO₂, CaSO₄ 等等,形成了一批发光性能良好的稀土掺杂的氧化物荧光材料如 ZnO: Eu³⁺, ZrO₂: Er³⁺, ZrO₂: Tm³⁺, CaWO₄: Eu³⁺ 和 ZrO₂: Er³⁺: Pr³⁺ 共掺杂等^[3~9]。但是对于稀土掺杂 CaO 的发光性质的研究,国内外还少有人报道^[10,11]。本文研究了纳米 CaO: Eu³⁺ 粉体室温发射性质,并具体讨论了掺

杂浓度和煅烧温度等因素对纳米 CaO: Eu³⁺ 粉体发光性质的影响。

2 实验

采用化学共沉淀法制备 CaO: Eu³⁺ 纳米粉体。首先按照一定的掺杂浓度称取一定质量的 Eu₂O₃ 粉末,同浓盐酸反应生成 EuCl₃,加热析出,配制成水溶液。将该溶液滴入一定摩尔浓度 CaCl₂ 水溶液中并搅拌。然后向混合溶液中滴入 Na₂CO₃ 水溶液,恒温反应 1 h,将得到的沉淀物经过多次洗涤过滤,并在真空干燥箱中烘干后研磨成粉末,然后在马福炉内分别在 750, 850, 950 °C 三个温度下煅烧 2 h,得到所需样品。

3 结果与讨论

3.1 纳米晶 CaO: Eu³⁺ 的尺寸

图 1 是掺杂了 Eu³⁺ 的氧化钙的衍射图样,曲线 a, b, c 分别对应 750, 850, 950 °C 热处理后样品的 XRD 图。将其与标准卡对照,确认曲线 a, b, c 中的衍射峰均为 CaO 的衍射峰。利用 XRD 图由 Debye-Scherrer 方程:

$$D = K\lambda/\beta \cos\theta$$

其中 $K = 0.89$, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, β 为衍射峰的半峰

收稿日期: 2008-11-25; 修订日期: 2009-06-23

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(A200812); 哈尔滨师范大学科技发展预研项目(08XYG-02)资助项目

作者简介: 姜晓岚(1979-),女,黑龙江大庆人,主要从事纳米稀土发光材料的研究。

E-mail: jiangxiaolan07@126.com

*: 通讯联系人; E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn, Tel: (0451)88060691

全宽(单位为弧度), θ 为布拉格衍射角度, D 为晶粒的平均粒径,可以计算出粒径尺寸大小分别为29.5,29.7,14.1 nm。由此可知,通过该方法制备出的CaO: Eu³⁺粉体是纳米级的颗粒。

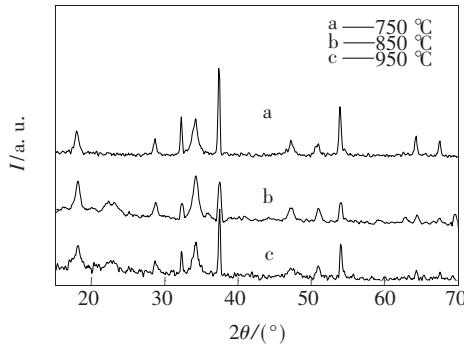


图1 纳米 CaO: Eu³⁺ 的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of nano-CaO: Eu³⁺

3.2 发射光谱

我们制备的CaO: Eu³⁺纳米粉体具有较强的室温发射特征。图2是Eu³⁺掺杂为2%的样品在不同温度煅烧后样品的发射谱,激发波长为395 nm。从图中可以看出CaO: Eu³⁺样品在395 nm波长激发下有591 nm和610 nm两个主发射峰,峰形为带状窄峰,说明发射峰主要来自于Eu³⁺的4f电子的f-f跃迁。在750 °C煅烧后,591 nm的发射峰较强(来自于⁵D₀-⁷F₁跃迁),610 nm处的发射峰相对较弱(来自于⁵D₀-⁷F₂跃迁)。随着样品煅烧温度的升高,二者发射峰强度发生改变,当温度为950 °C时,610 nm发射峰强度明显高于591 nm发射的发射峰。经计算,掺杂为2%的样品在591 nm和610 nm处的发射峰积分强度比在煅烧温度为750, 850, 950 °C时分别为1.535 0,

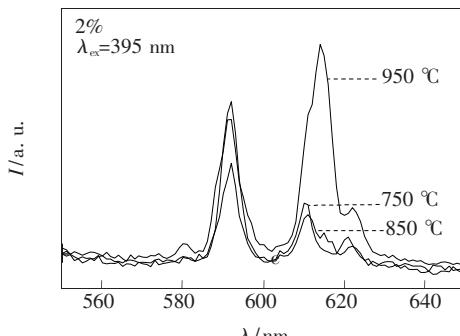


图2 掺杂浓度为2%的纳米 CaO: Eu³⁺ 在不同温度下煅烧后的发射谱

Fig. 2 Emission spectra of nano-CaO: Eu³⁺ (2%) annealed at different temperatures

1.237 9, 0.797 5, 即随着煅烧温度的升高, 591 nm的跃迁逐渐减弱而610 nm的跃迁逐渐增强。峰值比的这种变化可能是由于煅烧温度不同导致了Eu³⁺在晶格中所处的位置发生改变。根据晶体中Eu³⁺电子跃迁的一般规律,当Eu³⁺处于严格反演中心晶格时将以的⁵D₀-⁷F₁磁偶极跃迁发射,当Eu³⁺偏离反演中心晶格时,出现⁵D₀-⁷F₂电偶极跃迁,这说明在不同的煅烧温度下, Eu³⁺占据了两种不同的格位,而当Eu³⁺占据了不同的格位时,其对称性也是不同的。

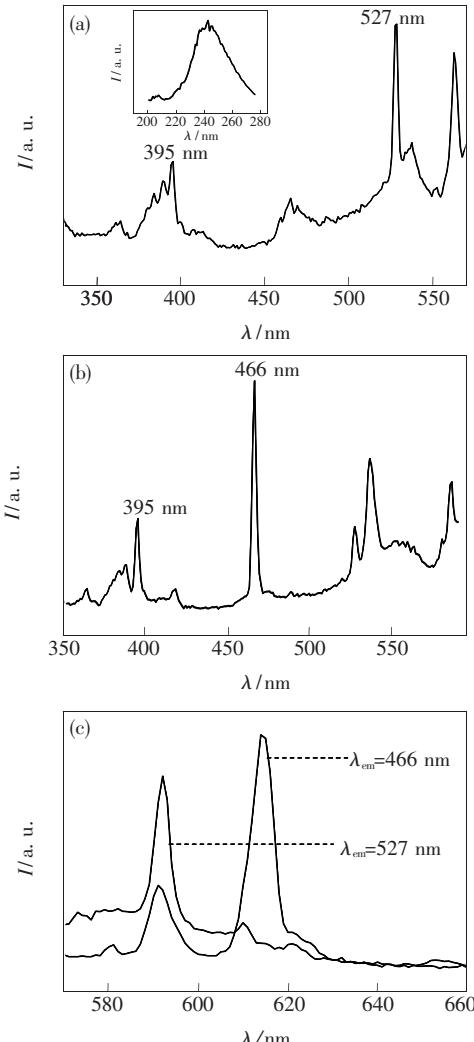


图3 (a) 经 750 °C 煅烧的 CaO: Eu³⁺ (2%) 监测 591 nm 的激发谱;(b) 经 950 °C 煅烧的 CaO: Eu³⁺ (2%) 监测 610 nm 的激发谱;(c) 分别用 466 nm 和 527 nm 激发时 Eu³⁺ 的特征发射

Fig. 3 (a) Excitation spectra of CaO: Eu³⁺ (2%) sintered at 750 °C for monitoring 591 nm; (b) Excitation spectra of CaO: Eu³⁺ (2%) sintered at 950 °C for monitoring 610 nm; (c) Emission spectra of CuO: Eu³⁺ excited by 466 nm and 527 nm, respectively.

图3(a)是掺杂浓度为2%并且经750 °C煅烧后的样品监测591 nm (5D_0 - 7F_1 跃迁)的激发光谱,图3(b)是该样品经950 °C煅烧后监测610 nm (5D_0 - 7F_2 跃迁)的激发谱。由图3(a)、(b)和图3(c)可观测到位于527 nm 的激发峰对591 nm 的发射最有效,位于466 nm 的激发峰对于610 nm 的发射最有效。其中图3(a)中插图为监测591 nm 激发谱的高能部分,中心位于242 nm 处的峰可认为是CaO 基质中电荷迁移态吸收,用它对样品进行激发可以观察到Eu³⁺ 离子特征发射。如图4所示,利用基质中电荷迁移态吸收进行激发的特征发射强度要几十倍于直接激发稀土离子能级时的发射强度。

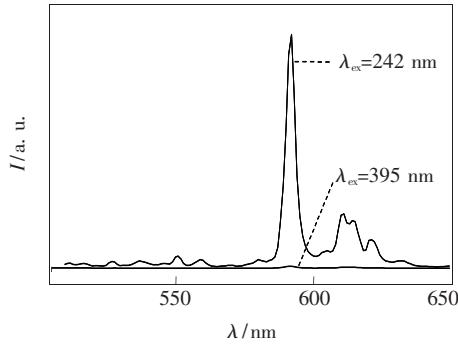


图4 分别用基质吸收峰242 nm 和395 nm 激发时Eu³⁺的特征发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of CaO: Eu³⁺ excited by the absorption peak of the host at 242 nm and 395 nm, respectively.

3.3 稀土离子浓度对发射光谱的影响

在相同条件下,用395 nm 的光激发,分别测量不同掺杂浓度下CaO: Eu³⁺粉体的发射谱。发现当浓度小于等于0.9%时,CaO: Eu³⁺样品发射谱可观测到有591 nm 和610 nm 两个主发射峰,591 nm 的发射峰始终强于610 nm 的发射峰,同煅烧温度无关(如图5所示)。当浓度大于0.9%时,591 nm 和614 nm 处的发射峰积分强度比随温度升高而逐渐减小,即591 nm 的跃迁逐渐减弱而614 nm 的跃迁逐渐增强(如图2所示)。

在相同条件下,用395 nm 光波激发,分别测量了750 °C 煅烧,不同Eu³⁺掺杂浓度下样品的发射谱。图6给出了591 nm 发射峰积分强度同基质中Eu³⁺掺杂浓度关系曲线。由图可见,荧光强度随着掺杂浓度增加而升高,在4%时达到发射

相对最强,然后又随之降低。这说明将Eu³⁺过量掺杂到CaO 基质中会发生浓度猝灭。由此实验可知CaO 基质中Eu³⁺掺杂的适宜浓度为4%。

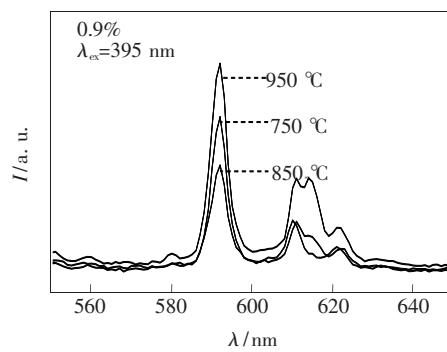


图5 掺杂浓度为0.9%的CaO: Eu³⁺ 在不同温度煅烧后的发射谱

Fig. 5 Emission spectra of CaO: Eu³⁺ (0.9%) annealed at different temperatures

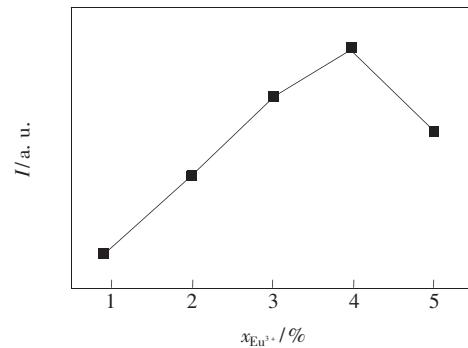


图6 纳米CaO: Eu³⁺浓度猝灭曲线

Fig. 6 Emission intensities of Eu³⁺ in CaO as a function of Eu³⁺ concentration excited by 395 nm

4 结 论

使用共沉淀法成功的制备了CaO: Eu³⁺纳米粉体,在室温下可观测到Eu³⁺离子的特征发射,分别为591 nm 和614 nm 跃迁。通过对不同煅烧温度下样品发射谱的对比,发现不同温度煅烧样品的激发峰强度不同,说明在不同的煅烧温度下, Eu³⁺占据了两种不同的格位。对样品强发射峰进行监测,可观测到样品中的O²⁻和Eu³⁺离子之间形成的电荷迁移态。通过对比不同掺杂浓度下Eu³⁺离子发射光谱发现将Eu³⁺过量掺杂到CaO 基质中会发生浓度猝灭,并且Eu³⁺掺杂的适宜浓度为4%。

参 考 文 献:

- [1] Zhou Yonghui, Lin Jun, Zhang Hongjie. Some progress in nanostructure luminescent materials [J]. *Chem. Research and Application* (化学研究与应用), 2001, **13**(2):117-122 (in Chinese).
- [2] Duan Guorong, Yang Xujie, Lu Lude, et al. Preparation of single phase nanosized zirconia by sol-gel and distillation method [J]. *J. Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2006, **35**(2):327-331 (in Chinese).
- [3] Nazarov M V, Jeon D Y, Kang J H, et al. Luminescence properties of europium-terbium double activated calcium tungstate phosphor [J]. *Solid State Commun.*, 2004, **131**(5):307-311.
- [4] Li Xiuming, Lu Shuchen, Liu Jinxia. Preparation and luminescent properties of nanocrystalline ZrO₂: Eu³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **26**(2):220-224 (in Chinese).
- [5] Amitava Patra, Sujata Saha, Marcio A R C Alencar, et al. Blue upconversion emission of Tm³⁺-Yb³⁺ in ZrO₂ nanocrystals: Role of Yb³⁺ ions [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **407**(4-6):477-481.
- [6] Xin Xianshuang, Zhou Baibin, Lu Shuchen, et al. Preparation and luminescence characteristics of Eu-doped nanocrystalline zinc oxide [J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2005, **54**(4):1859-1862 (in Chinese).
- [7] Jia Ruokun, Yang Wensheng, Bai Yubai, et al. Upconversion photoluminescence of ZrO₂: Er³⁺ nanocrystals synthesized by using butadolin as high boiling point solvent [J]. *Optical Materials*, 2006, **28**(3):246-249.
- [8] Chen G Y, Zhang Y G, Somesfalean G, et al. Two-color upconversion in rare-earth-ion-doped ZrO₂ nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(16):163-165.
- [9] Yu Ying, Lu Shuchen, Xin Xianshuang, et al. Preparation and upconversion emission of nanoerystalline ZrO₂: Er³⁺: Yb³⁺ [J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2006, **55**(8):4332-4336 (in Chinese).
- [10] Porter L C, Wright J C. Site selective spectroscopy and defect chemistry of CaO [J]. *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**(5):2322-2329.
- [11] McGeehin P, Henderson B. Magnetic-resonance studies of Gd³⁺ ions in CaO [J]. *J. Phys. C*, 1974, **7**(21):3988-3996.

Preparation and Luminescent Properties of Nano Crystal CaO: Eu³⁺

JIANG Xiao-lan, LU Shu-chen

(Province Key Laboratory of Nanosize Functional Materials, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

Abstract: The nanocrystal CaO: Eu³⁺ powders were prepared by co-precipitation method in this paper. Luminescent properties of CaO: Eu³⁺ with different sintering temperatures and dopant concentrations were studied. The results indicated that the samples have sharp characteristic emissions spectra of Eu³⁺. With the comparison of emission spectra of CaO: Eu³⁺ annealed at different temperatures, the integral intensity ratio of the peaks between 591 nm and 610 nm is found to decline with the temperature increasing. It was revealed that the rare earth ions (Eu³⁺) occupy different lattice position in the samples with different sintering temperatures. The change transfer state was observed between O²⁻ and the rare earth Eu³⁺ ion. The effect of the doped Eu³⁺ concentration on the fluorescence emission intensity was discussed, and the results showed the concentration quenching depends on the doped Eu³⁺ concentration. The optimum dopant concentration for the luminescence of Eu³⁺ is determined to be 0.4%.

Key words: CaO: Eu³⁺; co-precipitation method; change transfer state

CLC number: O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A