

Gd₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺发光纳米晶的燃烧合成及性质

李艳红* 陆海燕 张永明 刘 茜

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘要: 以尿素为燃烧剂, 乙二醇为分散剂采用燃烧法制备了 Gd₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺纳米晶。利用 X 射线衍射、电镜和荧光光谱对前驱体和热处理后样品的结构、形貌和发光性能进行了表征。XRD 结果表明: 700 °C 热处理 2 h 即可获得立方结构 Gd₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺纳米晶。根据 Scherrer 公式估算经 700 °C 和 900 °C 热处理 2 h 获得的纳米晶的一次性粒径分别为 28 nm 和 42 nm。发射光谱和激发光谱的结果表明: 特征发射峰来自于 ⁵D₀-⁷F_J 跃迁, 而来自于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₁ 的磁偶极跃迁发射最强; 宽激发带主要来自于 Eu-O 电荷迁移带和 Gd₃Ga₅O₁₂ 基质吸收。发射强度和激发强度随热处理温度的提高而增强。

关键词: 燃烧法; Gd₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺纳米晶; 激发光谱; 发射光谱

中图分类号: O482.31; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0533-04

Combustion Synthesis and Properties of Gd₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺ Luminescence Nanocrystals

LI Yan-Hong* LU Hai-Yan ZHANG Yong-Ming LIU Qian

(School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Gd₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺ nanocrystals were prepared by a combustion method using urea as fuel agent and glycol as dispersing agent. The structure, morphology and luminescence properties of the precursors and the samples after heat treatment were characterized by XRD, SEM and luminescence spectroscopy. The results of XRD indicated that Gd₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺ nanocrystals with cubic phase could be obtained by annealing precursor at 700 °C for 2 h. The average crystallite size by using the Scherrer equation is 28 nm and 42 nm for samples annealed at 700 °C and 900 °C, respectively. The results of excitation spectra and emission spectra showed that the emission peaks were ascribed to ⁵D₀-⁷F_J transition, and the magnetic dipole transition originated from ⁵D₀→⁷F₁ of Eu³⁺ was the strongest, the broad excitation bands belonged to charge transfer band of Eu-O and the host absorption of Gd₃Ga₅O₁₂. The intensities of emission and excitation increased with increase in annealing temperature.

Key words: combustion method; Gd₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺ nanocrystals; excitation spectrum; emission spectrum

0 引 言

稀土掺杂的发光材料在照明光源、彩色电视、平板显示、生物荧光标记、医疗设备等方面具有广泛的应用^[1-3]。该材料是由基质和激活离子组成。良好的基质为激活离子提供合适的晶体场,从而使材料产生较高发光效率。近些年,具有较高的热导率、

良好的化学稳定性、机械性能,并能为稀土离子提供良好的周围环境的钆镓石榴石,作为发光材料和激光材料的基质之一而被广泛研究^[4]。

钆镓石榴石分子式为 Gd₃Ga₅O₁₂(GGG),具有立方结构,晶格常数为 1.237 6 nm。从结构角度,也可以写成 Gd₃Ga₂Ga₃O₁₂。Gd³⁺离子被 8 个氧离子包围,而 Ga 离子在晶胞中具有 2 种格位。一种格位的

收稿日期:2010-10-25。收修改稿日期:2010-12-11。

沈阳化工大学博士启动基金(No.20063221)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lyhciem@126.com

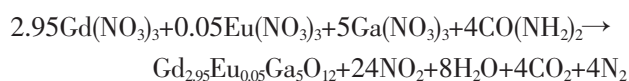
Ga^{3+} 离子处在 6 个氧离子形成的八面体中; 另一种格位的 Ga^{3+} 离子处在 4 个氧离子形成的四面体中。当掺杂稀土离子时, 由于 Gd^{3+} 离子与稀土离子半径相近, 掺杂稀土离子将占据 Gd^{3+} 离子的位置而具有 D_2 对称性^[9]。

制备稀土掺杂钆镓石榴石粉体的方法有许多, 如固相法^[6]、沉淀法^[7]、燃烧法^[8]、溶胶-凝胶法^[9]等。由于在制备过程中存在 Ga_2O_3 易挥发、沉淀法中生成的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 是两性化合物、产品中易存在杂相等问题, 给这类材料制备的增加一定难度。燃烧法具有合成方法简单, 反应时间短等特点, 近几年在制备纳米 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 粉体方面引起人们的关注。Lü 等^[8]以柠檬酸为燃烧剂, 获得了 Dy^{3+} 掺杂的 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, Capobianco 等以碳酰肼为燃烧剂, 获得了 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$, Yb^{3+} ^[10], $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ ^[5], $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$, Yb^{3+} ^[11] 等上转换发光材料。而目前, 对采用尿素为燃烧剂制备 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 纳米晶却少有报道。本工作采用尿素为燃烧剂, 乙二醇为分散剂采用燃烧法合成 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶, 同时探讨了热处理温度对结构和发光性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

合成反应的氧化还原方程式如下:



以 Gd_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Ga_2O_3 和尿素等为主要试剂, 将纯度为 99.99% 的 Gd_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Ga_2O_3 用 1:1 HNO_3 加热溶解, 蒸去过量的硝酸后, 配成 0.1 mol·L⁻¹ 溶液。按 $n_{\text{Gd}^{3+}}:n_{\text{Ga}^{3+}}:n_{\text{Eu}^{3+}}=2.95:5:0.05$ 取 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 搅拌混合形成均匀溶液。在搅拌状态下, 将化学计量比的尿素加入到硝酸盐混合溶液中, 调解 pH 值=2~3, 同时加入一定的乙二醇, 搅拌 10 min 后, 将混合物放到电炉上加热, 随着溶液水分的蒸发, 溶液将发生燃烧得到黑色泡沫状前驱体, 将前驱体放于电阻炉中在 500、700 和 900 °C 分别热处理 2 h, 获得所需样品。

1.2 表征

采用日本理学 D/max 2400 型 X-射线衍射仪, 辐射源为 Cu K α 线 ($\lambda=0.15418$ nm), 工作电流为 182 mA, 电压为 56 kV, 石墨单色器滤波, 扫描速度为 4°·min⁻¹, 步长为 0.04°, 扫描范围 2θ 为 10°~80°, 探测器为闪烁计数管, 对晶体结构进行分析。日本

日立公司 S-4800 场发射扫描电子显微镜(工作电压 10 kV)观察形貌, 日本日立公司 F-4600 荧光光谱仪对样品荧光性能进行分析, 扫描速率为 1200 nm·min⁻¹, 步长为 0.2 nm, 采用 150 W Xe 灯做激发源。

2 结果与讨论

2.1 纳米 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的结构特征及其形貌

图 1 为前驱体及不同温度热处理 2 h 后获得系列样品的 XRD 图。从图中可以看出前驱体为非晶态, 500 °C 热处理 2 h 后的样品也未呈现衍射峰。而经 700 °C 热处理 2 h 的样品出现明显的衍射峰。衍射峰位与 PDF 卡片 13-0493 相一致, 属于立方晶系结构。900 °C 热处理 2 h 获得样品衍射峰宽度明显变窄, 说明温度的提高, 使样品的晶型发育更好, 晶粒尺寸增长更大。根据 Scherrer 公式估算出经 700 °C 和 900 °C 热处理 2 h 获得样品的晶粒尺寸分别为 27.5 和 41.8 nm。

图 2 给出 700 °C 热处理 2 h 后获得的

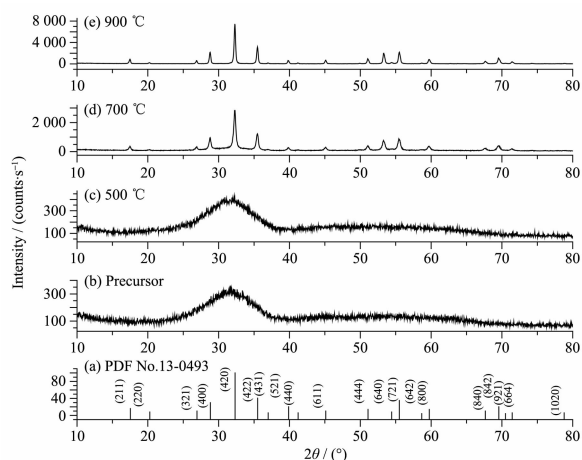


图 1 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals

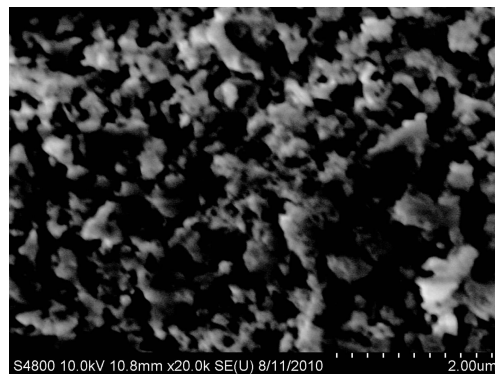


图 2 700 °C 热处理 2 h $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的 SEM 照片

Fig.2 SEM micrograph of $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals prepared at 700 °C for 2 h

$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的 SEM 照片, 从图中可看出, 粉末样品是由一些黏结在一起的晶粒组成。

2.2 纳米 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的发光性质

图 3 是在 250 nm 紫外光谱激发下, 前驱体经 700 °C 和 900 °C 热处理 2 h 后获得的 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的发射光谱图。发射光谱是由几个锐利的发射峰组成, 峰型和峰位基本相同。他们来自于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J (J=1, 2, 3, 4)$ 跃迁。591 nm 处的主发射峰来自于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁, 位于 610, 625, 629 和 634 nm 的发射峰对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的跃迁, 644 和 651 nm 的发射峰属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的跃迁, 695 和 709 nm 的谱线对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 的跃迁。由各发射峰的相对强度可知: 来自于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁的橙色光为主发射光。这是由于 Eu^{3+} 离子取代 Gd^{3+} 离子后, 具有 D_2 对称性, 是具有反演对称中心的格位上所致。不同热处理样品具有相同的峰形和峰位, 说明 Eu^{3+} 在晶体中局域环境没有改变; 发光强度随热处理温度的提高而增强, 是由于晶体发育好, 晶粒长大, 使得样品中无辐射跃迁发生的几率有所降低而带来的。

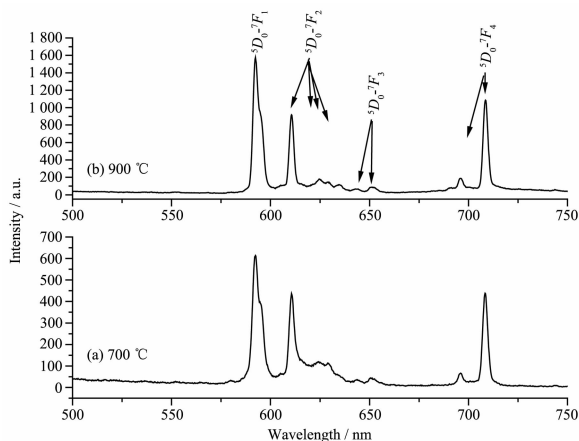


图 3 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的发射光谱

Fig.3 Emission spectra of $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals

图 4 是在 591 nm 为监控波长测得前驱体经 700 °C 和 900 °C 热处理 2 h 后获得的 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的发射光谱图(包括 280~450 nm 之间放大 4 倍的激发光谱)。图中可以看出, 激发光谱由 200~300 nm 的宽的激发带和 300 nm 以后的几组锐的激发峰组成。从图中可以看出宽的激发带是由两个发射带和一个锐利的发射峰组成, 其中主峰位于 254 nm 的发射带来自于 Eu-O 的电荷迁移带吸收, 主峰位于 228 nm 的发射带是 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 基质吸收。基质吸收与电荷迁移带相比, 热处理温度高的样品有所

增强。位于 274 处的锐利激发峰, 280~330 nm 之间的激发峰来自 Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ 和 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ 跃迁吸收, 说明在样品中 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 具有较好的能量传递^[12]。后面的激发峰来自于 Eu^{3+} 较高能级的 $f-f$ 跃迁。激发强度的变化与发射光谱的研究结果相一致。

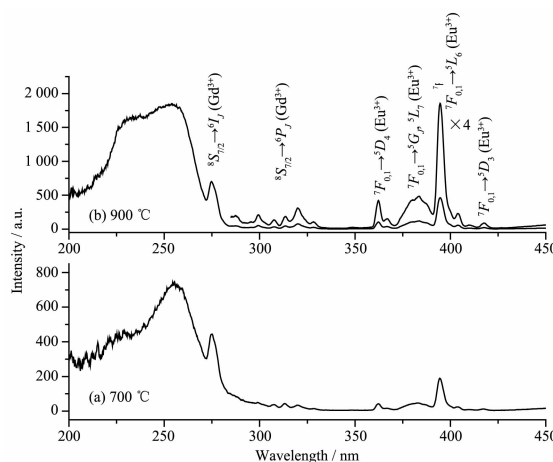


图 4 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的激发光谱

Fig.4 Excitation spectra of $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals

3 结 论

以尿素为燃烧剂, 乙二醇为分散剂采用燃烧法, 经不同温度热处理后获得了 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶。XRD 结果表明: 700 °C 热处理 2 h 即可获得立方结构 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶。根据 Scherrer 公式估算经 700 °C 和 900 °C 热处理 2 h 获得的纳米晶的一次性粒径分别为 27 nm 和 42 nm。发射光谱和激发光谱的结果表明: 特征发射峰来自于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ 跃迁, 其中来自于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁的最强; 激发带主要来自于 Eu-O 电荷迁移带和 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 基质吸收。发射强度和激发光谱的强度随样品热处理温度的提高, 但不影响 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶激发和发射峰的峰形和峰位, 表明 Eu^{3+} 在晶体中局域环境没有改变。

参考文献:

- [1] PENG Zhi-Wei(彭智伟), WANG Ling-Ling(王玲玲), LIU Huang-Qing(刘晃清), et al. *Chinese Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2007**, *56*(2):1162-1166
- [2] Tao F, Wang Z J, Yao L Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*:3241-3245
- [3] CHU Ming-Hui(褚明辉), LIU Xue-Yan(刘学彦), WU Qing (吴庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*,

- 2010**,**26**(2):183-189
- [4] Pang M L, Lin J. *J. Cryst. Growth*, **2005**,**284**:262-269
- [5] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:10747-10752
- [6] Hellstrom E E, Rayll R D, Zhang C. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1989**, **72**:1376-1381
- [7] PIAO Xian-Qing(朴贤卿), LIU Jing-He(刘景和), SUN Jing (孙晶). *Chinese J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2004**, **19**:1423-1426
- [8] Lü W C, Zhou H, Tu C Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:3844-3849
- [9] Daldosso M, Falcomer D, Speghini A, et al. *J. Alloy. Compd.*, **2008**,**451**:553-556
- [10] Pandozzi F, Vetrone F, Capobianco J A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:17400-17405
- [11] Naccache R, Vetrone F, Capobianco J A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:7750-7756
- [12] LIU Wen-Peng(刘文鹏), ZHANG Qing-Li(张庆礼), SHAO Shu-Fang(邵淑芳), et al. *Chinese J. Rare Earth(Xitu)*, **2007**, **25**(8):470-473