

文章编号 2095-1531(2015)01-0139-06

纳米晶体中稀土离子的发光性质 及其变化机理研究

付作岭*, 董晓睿, 盛天琦, 侯利, 张蕾
(吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012)

摘要:近年来,纳米晶体中稀土离子发光性质的研究越来越受到人们的广泛关注,这是因为纳米稀土发光材料在发光、高清显示、光电子纳米器件、生物荧光标记、激光和闪烁体等众多领域有着重要的应用前景。本项目采用软化学合成方法如水热法、溶胶-凝胶法等,通过合成工艺的调控,设计并合成出一系列不同颗粒尺寸、分散均匀、形貌可控的稀土离子掺杂氧化物(氟化物)微/纳米晶体,利用激发、发射、漫反射以及高分辨激光光谱等光谱分析手段对其发光性质进行研究,弄清影响发光行为的本质原因。同时,结合光谱实验数据,利用密度泛函理论和复杂晶体化学键介电理论方法进行理论计算,成功解释了光谱变化规律和不同稀土离子间能量传递机理,为相关稀土光谱研究奠定了理论和实验基础。

关键词:微/纳米晶体;稀土离子;电荷迁移带;能量传递

中图分类号: O433; O482.31 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/CO.20150801.0139

Luminescence properties and various mechanisms of rare earth ions in the nanocrystals

FU Zuo-ling*, DONG Xiao-rui, SHENG Tian-qi, HOU Li, ZHANG Lei
(College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding author, E-mail: zlfu@jlu.edu.cn

Abstract: In recent years, the luminescence properties of the rare earth ions-doped nanocrystals become more and more popular because the rare earth luminescent nanocrystals have important applications in photoluminescence, high-definition display, optoelectronic nano-devices, biological labeling, laser and scintillator *etc.*. In this project, a series of different particle size, dispersion, controllable morphology rare earth ions-doped oxide (fluoride) micro-/nano-crystals were synthesized by soft chemistry synthesis method such as hydrothermal, sol-gel method *et al.*. The luminescence properties were investigated by excitation spectra, emission spectra, diffuse reflectance spectra and high-resolution laser spectra in order to observe the changes of luminescent phenomenon with different size and chemical bond. The essential reason of the impact of luminescence behavior was also investigated by summary and classification. At the same time, theoretical calculations of optical prop-

收稿日期:2014-10-14;修订日期:2014-12-16

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(No. 11004081)

erties were performed by using density functional theory and complex crystal dielectric theory of chemical bond method with the combination of spectral experimental data, which can successfully explain the spectral shift rule and energy transfer mechanism between the different rare earth ions. The results can lay the theoretical and experimental basis for the other rare earth spectroscopy.

Key words: micro-/nano-crystals; rare earth ions; charge transfer band; energy transfer

1 引言

自20世纪80年代以来,纳米材料已成为材料科学和凝聚态物理的前沿热点。经过30年的发展,纳米材料的研究已由最初的在某种程度上带有一定随机性的纳米粉体合成,挖掘纳米材料的物理、化学、力学特性,设计复合材料的初级阶段发展到目前有目的、强调按人们的意愿来设计、裁剪、组装和创造纳米组装体系的新阶段^[1-5]。众所周知,纳米材料的性能与其尺寸和形貌之间有很大关系,因此在限定条件下控制合成不同尺寸和形貌的纳米材料不仅可以满足器件微型化的需求,而且可以为人们系统地研究其结构和性能,建立描述和表征纳米材料的新概念、新理论,并最终实现对材料的选择性“剪裁”提供必要的条件。

近年来,尽管在纳米材料领域取得了不少新的科研成果,但构筑大小和形貌可控的纳米材料,特别是稀土掺杂微纳米发光材料,依然是现代材料化学中的一项重要研究内容。随着人们对晶体生长动力学的深入了解,各种复杂形态的微米/纳米尺寸无机晶体,如:棒/线状、锯齿状、三角形、雪花状、多荚状、树枝状晶体和超支化纳米结构等,都已在溶液中被成功的合成出来。控制材料形貌的合成方法可以分为两类:一是通过控制材料的生长参数来控制纳米材料的形貌;二是通过模板的限制作用控制材料的形貌。模板法的类型分为硬模板和软模板两大类。目前研究较多的是通过选择合适的有机小分子或高分子材料(软模板)作为形貌控制剂以及巧妙地设计反应路线,制备形貌、尺寸及分布可控的多种功能材料。如利用双(2-乙己基)磺基丁二酸钠(NaAOT)作为表面活性剂成功水热合成花状 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ 荧光粉^[6];同样,利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为控制

剂也成功水热合成出单晶网状 BaMoO_4 纳米结构^[7]。模板剂的使用,无疑为无机功能材料的合成与制备提供了有效方法,但是也带来了一些难以克服的问题。首先是产品纯度问题。纳米晶生成后通常与模板融为一体,如何去除模板是必须要考虑的问题。为了去除模板采用的溶剂溶解、化学溶解、煅烧等方法常常会给产品带来新的杂质或者产生某些结构上的破坏。其次是实现其批量化的困难。由于涉及模板的制备、产物的限域/诱导生长、模板去除、产品纯化、步骤繁多带来的是产率下降、效率低下和成本上升。解决方法之一是寻找一种模板,在需要时可以以具有规则形貌和有序结构的形式出现,不需要时可转化为较小的易去除微粒。另一种更有效的方法是不用模板,这样可省去后处理的麻烦,从而保证所合成纳米材料的形貌和性质不受影响。因此,通过控制材料的生长参数来实现控制纳米材料形貌成为材料科学领域重要研究方向之一。

稀土离子因其具有稳定的物理化学性质、丰富的能级结构和较长的能级寿命,可作为发光中心掺杂到适当基质材料中,在近紫外或蓝光激发下,可获得优秀且丰富的光致发光性质。随着稀土发光基础理论研究的不断深入和科学技术的发展,人们对发光材料的性能提出了越来越高的要求。由于稀土离子具有独特的4f电子组态、4f 5d电子组态及电荷迁移带结构,使其发光特性与基质材料的组成、结构等性质有很强的依赖关系^[8],因此,探究稀土离子发光性质与基质材料的组成、结构之间的构效关系,寻找新型、有利于稀土离子掺杂的基质材料成为提高荧光性能的一个重要研究方向。

本项目旨在探索和研究纳米晶体中稀土离子的发光性质及其变化机理。首先采用便于控制、简单易行软化学合成方法,通过调控体系中的关

键性实验参数如:反应体系,反应浓度,温度,时间等,实现材料的形貌和尺寸控制,根据晶体生长形态学和结晶生长的相关理论,研究微/纳米结构单元的成核和生长机制。在合成出上述基质材料的基础上,以部分稀土离子为激活剂来设计制备各种稀土荧光材料,主要的实验测试研究包括荧光激光和发射光谱、浓度淬灭、荧光衰减及高分辨激光光谱。通过对实验数据总结分析并进行部分理论计算和分析,研究基质组成、结构与发光性能的关系,并探索其潜在的应用价值。

2 研究计划要点

(1)采用软化学合成方法如水热法、溶胶-凝胶法等,通过合成工艺的调控,设计并合成出一系列不同颗粒尺寸、分散均匀、形貌可控的稀土离子掺杂氧化物(氟化物)微/纳米晶体是本文首要研究内容。

(2)利用激发、发射、漫反射以及高分辨激光光谱等光谱分析手段对其发光性质进行研究,弄清影响发光行为的本质原因。同时,结合光谱实验数据,利用密度泛函理论和复杂晶体化学键介电理论方法进行理论计算,成功解释了光谱变化规律和不同稀土离子间能量传递机理,为相关稀土光谱研究奠定了理论和实验基础。

3 研究工作主要进展及所取得的成果

(1)掺钇 YF_3 晶体的可控制备及其发光性质研究

在众多的纳米材料制备方法中,水热合成技术已经展示了其优越性,人们在水热过程中易于制备出纯度高、晶型好、单分散、形状以及尺寸大小可控的微纳米微粒。同时由于反应是在密闭的高压釜中进行的,有利于有毒体系中的合成反应,这是其它液相化学方法无法比拟的。因此,选择水热法合成微纳米功能材料制备不同尺寸和形貌稀土离子掺杂的氟化物发光材料,研究其结构和发光性质,并揭示其相关的机理问题。本文研究的主要内容及取得的主要成果如下:

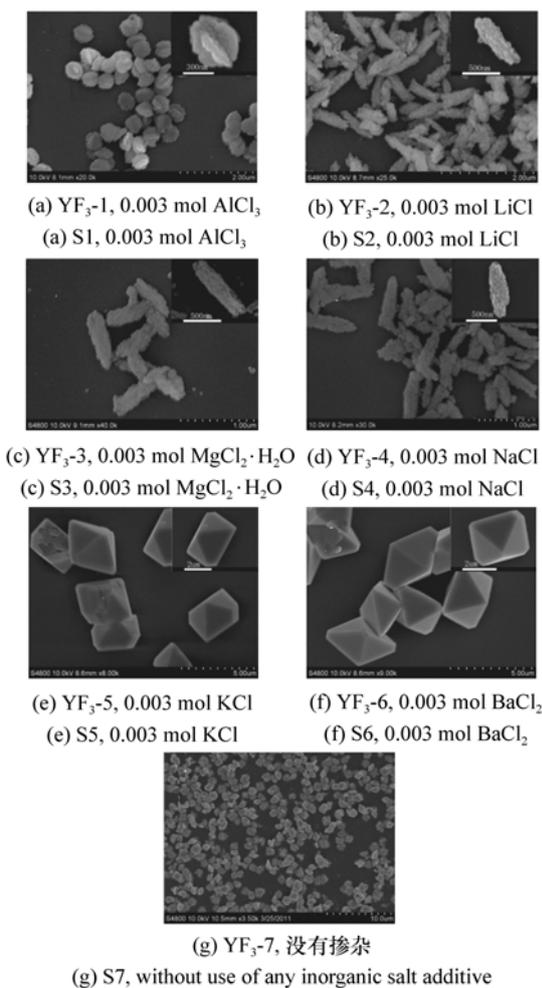


图 1 加入不同无机盐经 180 °C 和 24 h 得到的 $YF_3:Eu^{3+}$ 的 FE-SEM 图

Fig. 1 FE-SEM images of $YF_3:Eu^{3+}$ synthesized at 180 °C and 24 h with different doped inorganic salts

用简易的水热合成法一步成功制备了不同形貌的 $YF_3:Eu^{3+}$ 微晶。以 NaF 、 YCl_3 和 $Eu(NO_3)_3$ 作为反应物,加入不同无机盐控制合成不同尺寸和形貌的 $YF_3:Eu^{3+}$ 微晶,研究结果如下:(a) 当未加入任何无机盐时,合成的是形状不一的各种多面体 $YF_3:Eu^{3+}$ 微晶(图 1(g));(b) 当添加一定量的 $AlCl_3$ 无机盐时,合成的是形状规则、尺寸大约为 400 ~ 500 nm 的类似核桃形状的 $YF_3:Eu^{3+}$ 微晶(图 1(a));(c) 当添加一定量的 $LiCl$ 、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 或 $NaCl$ 无机盐时,合成的全部是形状规则、长度为 500 ~ 600 nm,直径为 100 ~ 200 nm 的

束状 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微晶(图 1(b),(c)和(d));(d) 当添加一定量的 KCl 或 BaCl_2 无机盐时,合成的都是形貌均一、结晶良好、尺寸为 $4\ \mu\text{m}$ 左右的去顶八面体 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微晶(图 1(e)和(f))。XRD 结果显示不同形貌的 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微晶都属正交晶系。另外,本文也系统地研究了无机盐(主要是阳离子)对 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微晶的尺寸和形貌的影响,并分析其形成机制。同时也测量了不同形貌 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微晶的激发和发射光谱,如图 2 所示,结果显示不同形貌和结构的 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微晶的激发和发射峰位置相同,但发光强度却明显不同,这可能与微晶的尺寸、形貌和结晶度有关。这种无机盐作为“形貌控制剂”的简易水热合成法对于其它无机化合物的合成具有重要的指导和借鉴意义。该研究内容发表在 2012 年 *Crys. Eng. Comm.* 杂志上。

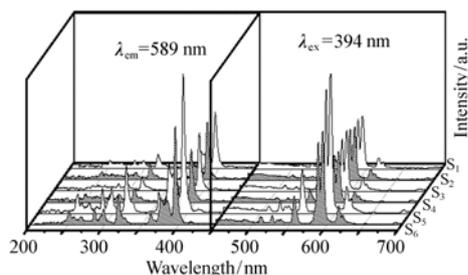


图 2 掺杂不同无机盐 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱:(S1) $\text{YF}_3\text{-1}$, 0.003 mol AlCl_3 ; (S2) $\text{YF}_3\text{-2}$, 0.003 mol LiCl ; (S3) $\text{YF}_3\text{-3}$, 0.003 mol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (S4) $\text{YF}_3\text{-4}$, 0.003 mol NaCl ; (S5) $\text{YF}_3\text{-5}$, 0.003 mol KCl ; (S6) $\text{YF}_3\text{-6}$, 0.003 mol BaCl_2

Fig. 2 PLE and PL emission spectra of $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ with different doped inorganic salts: (a) S1, 0.003 mol AlCl_3 ; (b) S2, 0.003 mol LiCl ; (c) S3, 0.003 mol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (d) S4, 0.003 mol NaCl ; (e) S5, 0.003 mol KCl ; (f) S6, 0.003 mol BaCl_2 .

(2) $\text{BaCeF}_5:\text{Ln}^{3+}$ (Tb^{3+} ; $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$) 纳米晶体下转换发光研究

氟化物体系独特的物理性质使其在光电领域有广阔的应用前景。与氧化物相比,氟化物具有

更低的声子能量。因此,掺杂在氟化物基质中的稀土离子就有更小的多声子弛豫速率和更大的荧光量子效率。稀土掺杂氟化物包括 REF_3 和 AREF_4 ($\text{RE} = \text{稀土离子}$, $\text{A} = \text{碱金属}$), 因为它们具有多样性的结构特点和特殊的物理化学特性,所以成为发光材料优良的基质。如以 YF_3 , CeF_3 , SrF_2 等作为基质的发光材料已经被很多人研究和报道过。然而与 REF_3 相比, AREF_4 却较少有人关注。对于这种较少有人关注的 AREF_4 材料,有人研究并报道了 BaY_2F_8 , BaYF_5 和 NaYF_4 等材料作为基质材料的发光特性。但是至今为止,没有任何关于以 BaCeF_5 为基质掺杂稀土离子的发光材料进行制备和研究的报道。本项目中使用一种简单的一步溶剂热法成功地合成出新型单分散 BaCeF_5 、 $\text{BaCeF}_5:\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{BaCeF}_5:\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 纳米晶体。分别利用 XRD、FE-SEM、TEM、光致发光(PL)和发光寿命分析等对 40 nm 球形晶体和 75 ~ 80 nm 的八面体纳米晶进行表征和发光特性的研究。结果表明,由于 Ce^{3+} 离子可以把能量传递给 Tb^{3+} 离子,所以 $\text{BaCeF}_5:\text{Tb}^{3+}$ 显示出很强的绿光发射,其峰值位于 546 nm, 归属于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 能级跃迁。 Ce^{3+} 的能级寿命随着 Tb^{3+} 的浓度的增加而增加。利用猝灭浓度和光谱重叠法计算出 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的临界能量传递距离分别为 $5.94\ \text{\AA}$ 。实验分析和理论计算表明, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的能量传递是偶极-四极相互作用占主导作用。

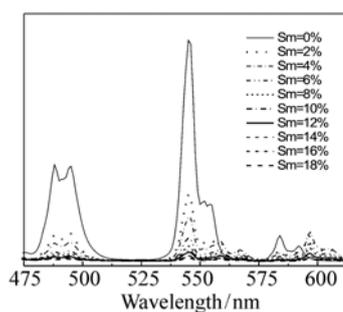


图 3 $\text{BaCe}_{0.995-y}\text{Tb}_{0.005}\text{Sm}_y\text{F}_5$ 纳米晶体在 Sm^{3+} 不同浓度下的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of $\text{BaCe}_{0.995-y}\text{Tb}_{0.005}\text{Sm}_y\text{F}_5$ nanocrystal with different Sm^{3+} doping concentrations

不仅如此,在该体系中掺杂 Sm^{3+} 离子后发现,在紫外光激发下, $\text{BaCeF}_5:\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 样品显示出典型的 Tb^{3+} 离子绿色光发射带和 Sm^{3+} 离子橙红色光和红色光发射带,这是因为 Tb^{3+} 和 Sm^{3+} 离子之间同样存在高效能量传递。另外,通过改变 Sm^{3+} 离子的浓度可以很容易调谐 $\text{BaCeF}_5:\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 纳米发光材料的发光颜色,如图3所示。这些实验结果表明, $\text{BaCeF}_5:\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 纳米晶体可以在三维显示器和白色光源等方面具有潜在的应用价值。上述研究成果分别发表在2012年 *The Journal of Physical Chemistry C* 和 *RSC Advances* 杂志上。

(3) 稀土掺杂钙钛矿型复合氧化物的制备及其发光性能研究

LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) 是典型的 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ 钙钛矿型复合氧化物,采用溶胶-凝胶法合成 Eu^{3+} 掺杂 LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) 荧光粉,通过 TG-DSC 和 XRD 来表征其结晶化过程,并且对二者的发光

性质进行了较细致地研究。通过较系统地研究掺杂浓度和退火温度对两种材料发光强度的影响,得到最优掺杂浓度及最佳煅烧温度。研究发现,在适当紫外光激发下, $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 具有较好的红橙光发光亮度,有潜力成为理想的光学显示用红橙色荧光粉。从两种材料的荧光激发光谱中可以观察到 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移能受基质结构

影响很大。因此根据复杂晶体化学键的介电理论进行理论计算,结合实验数据,研究基质化学键键长和化学键键性与 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移能的关系。与 LaAlO_3 中的 $\text{La}-\text{O}$ 键相比, GdAlO_3 中的 $\text{Gd}-\text{O}$ 化学键的键长较短,化学键共价性较小, Eu^{3+} 在 GdAlO_3 中的电荷迁移能较大,计算结果如表1所示。结合经验公式计算得到 Eu^{3+} 在两种基质中电荷迁移能的理论值,与本文的实验结果符合的很好。

表1 LaAlO_3 和 GdAlO_3 的平均化学键参数及电荷迁移能理论值

Tab.1 Average chemical bond parameters and theoretical values of charge transfer energy of LaAlO_3 and GdAlO_3

样品	化学键	键长	共价性	平均能隙/eV	电荷迁移能/eV
LaAlO_3	$\text{La}-\text{O}$	2.664 5	0.121 9	10.025 2	4.25
GdAlO_3	$\text{Gd}-\text{O}$	2.455 8	0.088 5	14.741 2	5.06

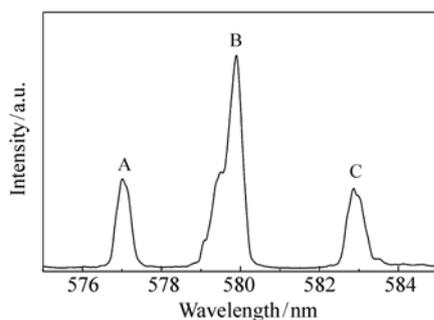


图4 $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的选择性激发光谱,监测波长为 616.20 nm

Fig.4 Selective excitation spectrum of $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ at the monitoring wavelength of 616.20 nm

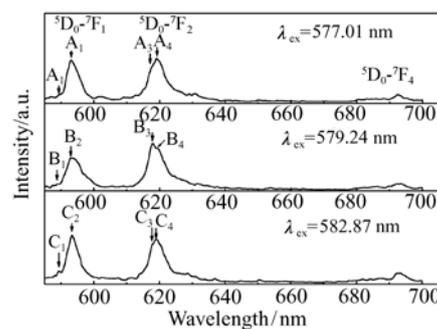


图5 $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 选择性发射光谱,激发波长为: 577.01 nm, 579.24 nm 和 582.87 nm

Fig.5 Selective emission spectra of $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ at the excitation wavelength of 577.01, 579.24 and 582.87 nm, respectively

另外,进一步测量了 Eu^{3+} 离子在两种基质中 $^5\text{D}_0$ 能级的寿命及室温高分辨选择性激发与发射光谱,如图4,图5,图6和图7所示。通过对高分辨选择性激光光谱的测量,研究两种基质中 Eu^{3+} 离子的周围晶场环境和格位分布情况,发现

Eu^{3+} 在 $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 中存在3种不同格位,而在 $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 中仅占据一种格位。该研究内容分别发表在 *Materials Letters*, *Materials Research Bulletin* 和 *Optical Materials* 杂志上。

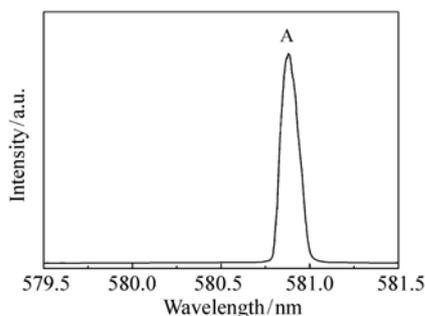


图6 $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的选择性激发光谱,监测波长为 615.10 nm

Fig.6 Selective excitation spectrum of $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ at the monitoring wavelength of 615.10 nm

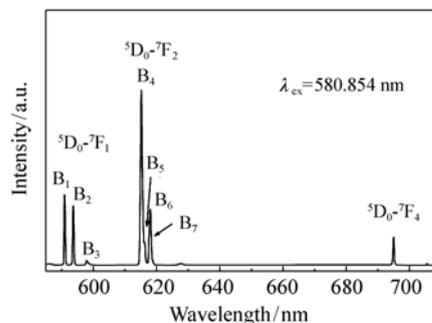


图7 $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的选择性发射光谱,激发波长为 580.854 nm

Fig.7 Selective excitation spectrum of $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ at the excitation wavelength of 580.854 nm

参考文献:

- [1] ZHOU G T, WANG X C, YU J C, Selected-control synthesis of $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ and $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ single-crystalline nanowires[J]. *Cryst. Growth Des.*, 2005, 5:969-974.
- [2] YAN L, YU R B, CHEN J, *et al.*. Template-free hydrothermal synthesis of CeO_2 nano-octahedrons and nanorods; investigation of the morphology evolution[J]. *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8:1474-1477.
- [3] ZHANG X L, QIAO R, KIM J C, *et al.*. Inorganic cluster synthesis and characterization of transition-metal-doped ZnO hollow spheres[J]. *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8:2609-2613.
- [4] LOU X W, WANG Y, YUAN C, *et al.*. Template-free synthesis of SnO_2 hollow nanostructures with high lithium storage capacity[J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18:2325-2329.
- [5] LI C, YANG X G, YANG B J, *et al.*. A template-free oxide reduction route to silver nanowires[J]. *Mater. Lett.*, 2005, 59:1409-1412.
- [6] ZHANG N, BU W B, XU Y P, *et al.*. Self-assembled flowerlike europium-doped lanthanide molybdate microarchitectures and their photoluminescence properties[J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2007, 111:5014-5019.
- [7] LUO Z J, LI H M, SHU H M, *et al.*. Synthesis of BaMoO_4 nestlike nanostructures under a new growth mechanism[J]. *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8:2275-2281.
- [8] FU Z L, YANG H K, MOON B K, *et al.*. $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ micro/nanospheres: hydrothermal synthesis and luminescent properties[J]. *Cryst. Growth Des.*, 2009, 9:616-621.