

La₂O₃:Sm³⁺纳米发光材料的燃烧法合成及其性能

张清君, 刘晃清, 王玲玲

(湖南大学, 湖南 长沙 410082)

摘要: 通过燃烧法制备了 La₂O₃:Sm³⁺ 纳米材料, 用 XRD 和 TEM 对其形貌结构进行了表征和分析, 并研究了其发光性质。结果表明: La₂O₃:Sm³⁺ 纳米材料为六角结构, 颗粒尺寸约为 34 nm; Sm³⁺ 的掺杂引起其衍射峰的位置发生略微的右移; Sm³⁺ 的本征激发带位于 411 nm 左右; 在近紫外光 (411 nm) 的激发下, 观察到 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} (568 nm)、⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} (611 nm, 强度最高) 和 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} (654 nm) 3 个主发射峰; 发射光谱表明 La₂O₃:Sm³⁺ 中 Sm³⁺ 离子的格位对称性较低; 材料样品的衰减寿命约为 202 μs, 色度坐标约为 (0.5849, 0.4143)。

关键词: La₂O₃; Sm³⁺; 发光; 纳米材料; 燃烧法

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)01-0133-04

发光二极管 (LED) 具有优良的特性, 比如长寿命 (5000~10 000 h)、低消耗、低污染和体积小等^[1, 2]。众所周知, 制备白色 LED 的一种方式是利用蓝色 LED 与黄色荧光粉相结合, 但这种方式由于缺少红色的成分会使得 LED 的显色指数与发光效率较低。而另一种方法是利用红、绿、蓝色荧光粉与近紫外 (370~420 nm) 芯片相结合, 从而制备出显色性能较好的白色 LED。因此, 可被近紫外光激发的三基色荧光粉被人们广泛的研究^[3], 而其中的红色荧光粉^[4-6]则显得至关重要。

一方面, Sm³⁺ 离子作为发光材料激活剂中比较重要的一种稀土离子, 也是目前研究较多的稀土激活离子之一。Sm³⁺ 的 4f—4f 跃迁吸收处于近紫外区, 受周围晶体场的影响较小, 能够将吸收的能量转化为纯度较高的红色发光, 对于适合的基质材料, Sm³⁺ 能有效吸收 350~450 nm 的紫外和紫光, 而这种特征恰好符合制备 LED 荧光粉的要求, 因而, Sm³⁺ 在许多稀土发光材料中作为激活离子使用。另一方面, 基质材料对于荧光粉的发光性质起着很重要的作用, 而在稀土氧化物中, La₂O₃ 由于其易于合成、结构简单且伴随着低声子频率, 且研究发现它能有效地敏化稀土离子发光, 因此例如 La₂O₃ 掺杂 Er³⁺, Eu³⁺, Yb³⁺ 等离子均得到了人们的研究^[7-9]。周永慧等人研究了 La₂O₃:Sm³⁺ 荧光粉的合成和发光性质^[10], 其荧光粉的粒径达到微米级。文献^[10]利用沉淀法制备了 La₂O₃:Sm³⁺ 荧光粉, 其主要发射峰位于 567, 610 和 652 nm 处, 最强激发

带为 236 nm 左右 (基质的电荷迁移带) 和最佳掺杂浓度为 1.5 mol%。

至今为止, 纳米晶体的 La₂O₃:Sm³⁺ 荧光粉鲜有报道。本研究采用燃烧法制备 La₂O₃:Sm³⁺ 纳米材料, 利用 XRD (X 射线衍射)、TEM (透射电子显微镜) 以及 TG (热重分析) 对其形貌和结晶情况进行表征和分析, 同时利用荧光光谱研究其发光性质, 并测试其发光寿命并描绘 CIE 色谱图。

1 实验

按一定的化学计量比分别称取适量 La₂O₃ 和 Sm₂O₃, 使 Sm³⁺ 的掺杂摩尔分数为 1.5 mol%, 加入适量甘氨酸 (NH₂CH₂COOH) 和浓硝酸 (HNO₃) 并搅拌均匀, 最后利用 La(NO₃)₃、Sm(NO₃)₃ 和 NH₂CH₂COOH 之间的化学反应使溶液加热至自蔓延燃烧, 得到白色泡沫状 La₂O₃:Sm³⁺ 的前驱体粉末。将 Sm³⁺ 浓度为 1.5 mol% 的 La₂O₃:Sm³⁺ 前驱体粉末进行温度为 1000 °C 的退火过程 1 h, 最终获得 La₂O₃:Sm³⁺ 纳米材料样品。

采用 D5000 (西门子) X 射线衍射仪 (辐射源为 Cu 靶 K α , 35 kV) 检测样品图谱。采用 JEM-3010 型高分辨率透射电子显微镜获取样品 TEM 图像。采用 HTG-1 型微机热重天平对样品进行热重检测, 样品量为 10.8 mg, 升温速率为 10 °C/min (空气气氛)。采用 QuantaMaster™ 400 稳态荧光光谱仪对样品进行激发和发射光谱测试。对于发光寿命的测试, 选用的是波长

收稿日期: 2018-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (61505052, 61176116)

作者简介: 张清君, 男, 1992 年生, 硕士, 湖南大学物理与微电子科学学院, 湖南 长沙 410082, E-mail: qingjun@hnu.edu.cn

为 410 nm 的超短脉冲激光作为激励源,通过光电倍增管和示波器展现出来。

2 结果与讨论

图 1 是 $\text{La}_2\text{O}_3:0.015\text{Sm}^{3+}$ 经过 1000 °C 温度退火后的 XRD 图谱。所有的衍射峰的位置与 JCPDS 的 La_2O_3 的 XRD 图谱 (JCPDS No.05-0602) 中衍射峰的位置一一对应,没有其他杂质峰出现,表明所制的样品纯度很高,且表现为六角形结构,这个结果与文献报道的相同^[10]。但是由于 Sm^{3+} 的掺杂,会替代部分结构中的 La^{3+} 离子,从而导致 La_2O_3 中的晶格发生变化并使衍射峰的位置发生略微的右移,这个现象归因于 Sm^{3+} 离子半径 ($r=0.0964\text{ nm}$) 比 La^{3+} 离子半径 ($r=0.1061\text{ nm}$) 小。图 2 是 $\text{La}_2\text{O}_3:0.015\text{Sm}^{3+}$ 经过 1000 °C 温度退火后的 TEM 图像,可以观察出其平均颗粒尺寸与通过谢乐公式所计算出的结果 (大约为 34 nm) 相接近。

为了解样品粉末的结晶过程,对样品前驱体进行了热重分析。如图 3 所示,样品在结晶过程中有 2 段失重:第 1 段是 326.5~350.5 °C,质量损失为 6.89%,

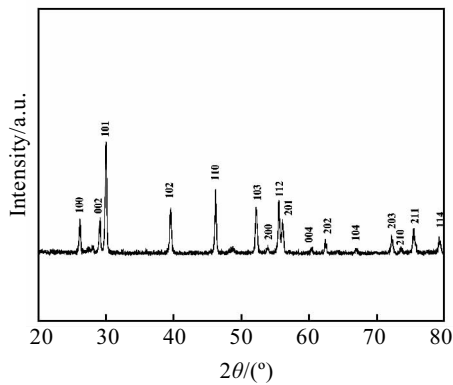


图 1 $\text{La}_2\text{O}_3:0.015\text{Sm}^{3+}$ 经过 1000 °C 温度退火后的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of $\text{La}_2\text{O}_3:0.015\text{Sm}^{3+}$ annealed at 1000 °C

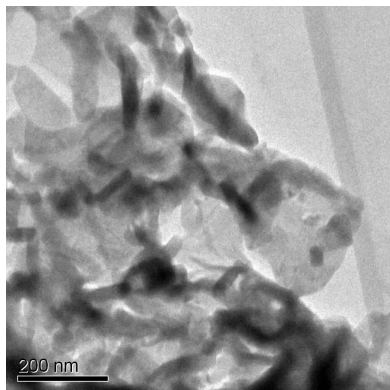


图 2 $\text{La}_2\text{O}_3:0.015\text{Sm}^{3+}$ 经过 1000 °C 温度退火后的 TEM 照片
Fig.2 TEM image of $\text{La}_2\text{O}_3:0.015\text{Sm}^{3+}$ annealed at 1000 °C

这是因为样品表现的吸附水蒸发所引起的;第 2 段是 497.3~517.3 °C,质量损失为 3.05%,这是前驱体中氢氧化镧分解所引起的。样品在 517.3 °C 以后并没有出现质量损失,因此, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 的退火温度要高于 517.3 °C。

图 4 给出了在监测波长为 611 nm 时的 $\text{La}_2\text{O}_3:0.015\text{Sm}^{3+}$ 经过 1000 °C 温度退火后的激发光谱,由于 Sm^{3+} 的 f-f 跃迁,可以从图中发现,这里有一组峰分别对应于 $^4\text{H}_{7/2}$ (366 nm), $^4\text{L}_{17/2}$ (380 nm), $^4\text{F}_{7/2}$ (411 nm), $(^6\text{p}, ^4\text{p})_{5/2}$ (421 nm), $^4\text{I}_{13/2}$ (465 nm), $^4\text{I}_{11/2}$ (482 nm) 的电子跃迁,其中,在 $^4\text{I}_{13/2}$ (465 nm) 附近还有其余的几个峰。激发光谱中所有的电子跃迁都是电子从激发态 $^6\text{H}_{5/2}$ 跃迁至 Sm^{3+} 的各个能级。另外,与文献[10]所报道的现象不同,在激发光谱的 200~300 nm 范围之间没有观察到由于基质的吸收和 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 电子跃迁所导致的激发峰^[11],只观察到 Sm^{3+} 的本征激发带,主要激发带位于 411 nm 左右。因此,可以发现 Sm^{3+} 与基质原子的相互所用比较弱,之间没有明显的能量转移。

激发光谱说明这种荧光粉可以很好的被近紫外光激发 (411 nm),符合 LED 用荧光粉的需求。

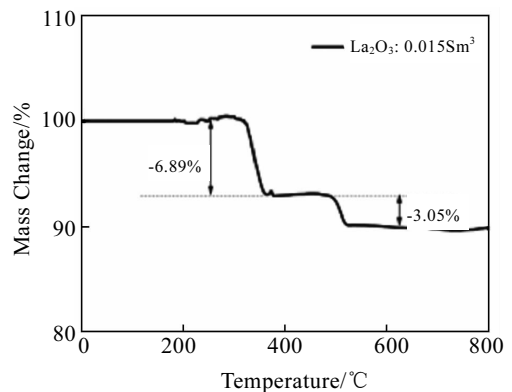


图 3 $\text{La}_2\text{O}_3:0.015\text{Sm}^{3+}$ 的热重曲线
Fig.3 TG curve of $\text{La}_2\text{O}_3:0.015\text{Sm}^{3+}$

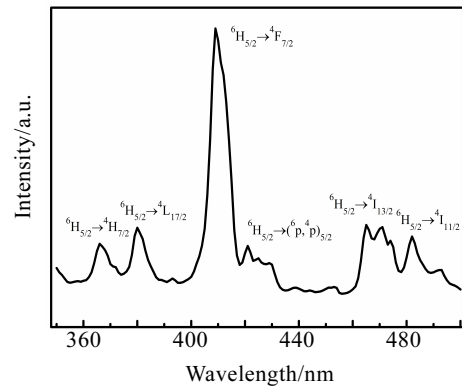


图 4 $\text{La}_2\text{O}_3:0.015\text{Sm}^{3+}$ 经过 1000 °C 温度退火后的激发光谱
Fig.4 Excitation spectrum of $\text{La}_2\text{O}_3:0.015\text{Sm}^{3+}$ annealed at 1000 °C

用 411 nm 的近紫外光激发, 得到图 5 的 La₂O₃:0.015Sm³⁺ 纳米材料样品的发射光谱。可以发现 3 个主要的发射峰位于 568, 611 和 654 nm, 分别来自于 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} (568 nm), ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} (611 nm, 强度最高) 和 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} (654 nm) 的辐射跃迁。其中 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} 遵从 ΔJ=0 的选择跃迁定则, 允许磁偶极跃迁并且被磁偶极支配。⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} 跃迁显现橙红色光, 遵从 ΔJ=±1 的选择跃迁定则并允许磁偶极跃迁, 但同时被电偶极支配。⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} 跃迁是一个纯粹的电偶极跃迁, 它对发光中心周围的变化很敏感, 这个跃迁很大程度上取决于 Sm³⁺ 离子与其它离子之间的共价性和 Sm³⁺ 离子所占格位的对称性^[12]。而 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} 是磁偶极跃迁, 它对周围环境的变化不敏感, 几乎不受周围环境的影响, 通常将这个跃迁的发射强度作为一个参考基准, 其它的跃迁发射的变化均以此发射强度为基准。因此, ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} 和 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} 跃迁发射强度的比值经常被用作 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} 相对发射强度, 称之为非对称比。这个非对称比的大小反映了 Sm³⁺ 离子在基质中所占格位的对称性的强弱关系, 比值小, 对称性强, 比值大, 对称性弱。可以从图 5 中看出, 样品的 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} 跃迁的发射强度要明显大于 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} 跃迁的发射强度, 因此说明了 La₂O₃:Sm³⁺ 中 Sm³⁺ 离子的格位对称性较低。

图 6 给出了在 411 nm 近紫外光激发下 La₂O₃:0.015Sm³⁺ 纳米材料样品经过 1000 °C 温度退火后的衰减曲线。这个衰减曲线可以很好的用一阶指数拟合, 并且平均的衰减时间可以用下列公式计算^[13]:

$$I(t) = I_0 + A \exp(-t/\tau) \tag{1}$$

式中, *I* 和 *I*₀ 分别为样品在时间为 *t* 时的发光强度以及时间 *t*=0 时的发光强度 (监测波长为 611 nm), *A* 是一个常数, *τ* 是衰减寿命。样品在 411 nm 光激发下的衰减寿命经过计算后大约为 202 μs。

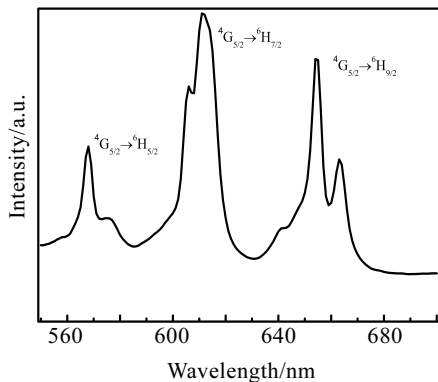


图 5 La₂O₃:0.015Sm³⁺ 经过 1000 °C 温度退火后的发射光谱
Fig.5 Emission spectrum of La₂O₃:0.015Sm³⁺ annealed at 1000 °C

图 7 是在 411 nm 近紫外光激发下 La₂O₃:0.015 Sm³⁺ 纳米材料样品经过 1000 °C 温度退火后的色度坐标图, 样品的色度坐标经过计算约为 (0.5849, 0.4143), 坐落于橘红色区域, 表明 La₂O₃:Sm³⁺ 纳米材料可以作为潜在的 LED 用红色荧光粉从而可以得到人们的重视。

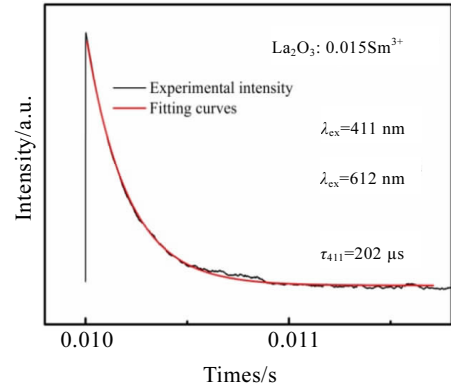


图 6 La₂O₃:0.015Sm³⁺ 经过 1000 °C 温度退火后的衰减曲线
Fig.6 Decay curve of Sm³⁺ for La₂O₃:0.015Sm³⁺ annealed at 1000 °C

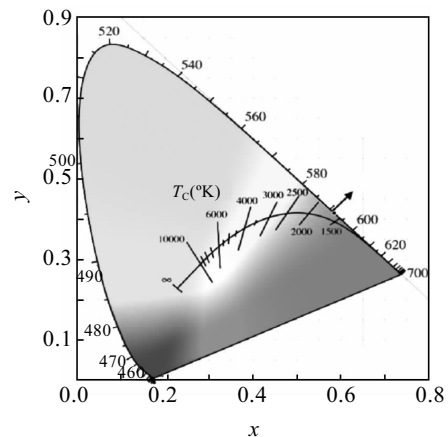


图 7 La₂O₃:0.015Sm³⁺ 经过 1000 °C 温度退火后的色度坐标
Fig.7 CIE chromaticity coordinate according to the La₂O₃:0.015 Sm³⁺ annealed at 1000 °C

3 结 论

1) 采用燃烧法制备了 La₂O₃:Sm³⁺ 纳米材料。通过 XRD 图谱可以看出材料样品为六角形结构; 通过谢乐公式计算出颗粒尺寸大小约为 34 nm, 与 TEM 照片中所观察到的相一致; 由于 Sm³⁺ 的掺杂, 使 La₂O₃:Sm³⁺ 衍射峰的位置发生略微的右移。

2) La₂O₃:Sm³⁺ 样品在退火温度高于 517.3 °C 后不会出现质量损失。

3) 在激发光谱的 200~300 nm 范围之间没有观察到由于基质的吸收和 $O^{2-} \rightarrow Sm^{3+}$ 电子跃迁所导致的激发峰, 只观察到 Sm^{3+} 的本征激发带, 主要激发带位于 411 nm 左右; 在近紫外光 (411 nm) 的激发下, 出现 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (568 nm), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (611 nm, 强度最高) 和 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (654 nm) 3 个主要的跃迁发射峰; 发射光谱表明 $La_2O_3:Sm^{3+}$ 中 Sm^{3+} 离子的格位对称性较低; 材料样品在 411 nm 光激发下的衰减寿命大约为 202 μs ; 样品的色度坐标经过计算约为 (0.5849, 0.4143)。

参考文献 References

- [1] Wang J Y, Wang J B, Duan P. *Optical Materials*[J], 2013, 36(2): 572
- [2] Jang H S, Jeon D Y. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(4): 041 906
- [3] Yang Yong(杨 勇), Han Yue(韩 越), Guan Li(关 丽) *et al. Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2017, 37(3): 723
- [4] Huang Y L, Seo H J. *Materials Letters*[J], 2012, 84: 107
- [5] Ju Z H, Wei R P, Gao X P *et al. Optical Materials*[J], 2011, 33(6): 909
- [6] Wan Jun(万 军), Wang Pan(王 璠), Wu Liyang(吴立昂) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 550
- [7] Dey R, Rai V K. *Dalton Transactions*[J], 2014, 43(1): 111
- [8] Liu H Q, Wang L L, Chen S Q *et al. Journal of Luminescence*[J], 2007, 126(2): 459
- [9] Kumari A, Soni A K, Dey R *et al. Journal of Display Technology*[J], 2016, 12(1): 99
- [10] Zhou Yonghui(周永慧), Lin Jun(林 君), Yu Min(于 敏) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2002, 20(6): 634
- [11] Li Xu, Yang Zhiping, Li Guan *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 464: 565
- [12] May P S, Metcalf D H, Richardson F S *et al. Journal of Luminescence*[J], 1992, 51(5): 249
- [13] Liu H K, Zhang Y Y, Liao L B *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(8): 13 709

Combustion Synthesis and Properties of Nano Luminescent Materials $La_2O_3:Sm^{3+}$

Zhang Qingjun, Liu Huangqing, Wang Lingling

(Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Nanomaterials $La_2O_3:Sm^{3+}$ were prepared by combustion synthesis. The morphology and structure of the materials were characterized and analyzed by TEM and XRD. The luminescent properties were also investigated. The results show that the mean particle size of the $La_2O_3:Sm^{3+}$ nanomaterial with hexagonal structure is approximately 34 nm. Because of the Sm^{3+} doping, the positions of diffraction peaks of $La_2O_3:Sm^{3+}$ move to the right slightly; The intrinsic excitation band of Sm^{3+} is located at around 411 nm; Under the 411 nm excitation, the major emission peaks at ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (568 nm), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (611 nm, the highest intensity) and ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (654 nm) are observed. The emission spectrum indicates the location of the Sm^{3+} ions is asymmetric. The decay lifetime of the Sm^{3+} ions is about 202 μs ; the chromaticity coordinate is approximately (0.5849, 0.4143).

Key words: La_2O_3 ; Sm^{3+} ; luminescence; nanomaterials; combustion synthesis

Corresponding author: Liu Huangqing, Ph. D., Professor, School of Physics and Electronics, Hunan University, Changsha 410082, P. R. China, E-mail: lhq468@sohu.com