

柠檬酸螯合法制备 BaHfO₃:Ce³⁺ 纳米材料 及其发光特性

王华栋^{1,2}, 马伟民¹, 闻雷³, 尹凯², 沈世妃²

(1. 沈阳化工学院, 辽宁 沈阳 110142)

(2. 沈阳大学, 辽宁 沈阳 110044)

(3. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 通过柠檬酸螯合法合成 BaHfO₃:Ce³⁺ 纳米粉体。采用 TG-DTA、XRD、SEM 等手段对粉体进行了表征, 用荧光光度仪分析样品的激发光谱和发射光谱。结果表明: 在 CA:EG=1:3 的条件下得到干凝胶前驱体, 经 1050 °C 煅烧 2 h, 合成出结晶度高、近似球形、粒径尺寸约为 40 nm 的 BaHfO₃:Ce³⁺ 纳米粉体。Ce³⁺ 掺杂浓度为 0.9 mol% 的 BaHfO₃:Ce³⁺ 样品激发光谱和发射光谱的相对强度最大。激发光谱有两个较宽的谱带, 发光峰值分别在 393 和 445 nm 波长处最大。样品在 393 和 445 nm 的发射光谱都是由两个发光带组成, 在 530 和 590 nm 波长处存在最大峰值, 对应掺杂 Ce³⁺ 的 5d→²F_{5/2} 和 5d→²F_{7/2} 发光跃迁。然而这两条发射光谱有明显不同, 这是因为 Ce³⁺ 离子的 4f 基态由两个能量差约为 2000 cm⁻¹ 的能级组成。

关键词: 闪烁陶瓷; 柠檬酸; sol-gel 法; BaHfO₃:Ce³⁺ 纳米粉体; 发光特性

中图分类号: TB383; TQ422

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1446-04

闪烁体材料是一种有效吸收高能射线(如 X 射线、γ 射线等)、高能粒子并发出紫外或可见光的功能材料。将闪烁体与光电倍增管或光电二级管耦合制成的器件是核医疗成像设备中的重要组成部分^[1]。目前, 在医疗影像设备中应用的闪烁体材料主要是闪烁晶体和闪烁陶瓷。闪烁晶体制备存在工艺复杂、生产周期长、尺寸大成本高等问题。由于闪烁陶瓷借助粉末烧结理论和烧结工艺能实现离子均匀掺杂、尺寸可剪裁及有良好机械加工等优点, 已成为闪烁探测材料的首选对象, 并使新型闪烁材料成为当前研究热点和前沿方向^[2,3]。

碱土铪酸盐 [MHfO₃, M=(Ca,Sr,Ba)] 属于钙钛矿型氧化物, 密度高, 具有稳定的立方晶体结构, 光学各向同性的结构阻止了任何方向折射率差的问题, 在晶界上消除光散射, 易实现透明性^[4]。Ce³⁺ 常用于闪烁体激活离子, Ce³⁺ 的 5d-4f 跃迁产生高强快速荧光。掺 Ce³⁺ 铪酸盐具有高的光输出、衰变时间短和射线阻止本领高等特征, 是适应于快速响应探测器的极有前途的陶瓷闪烁体材料^[5]。文献[6]报道了以共沉淀法制备 BaHfO₃:Ce³⁺ 粉体, 以草酸做沉淀剂合成的粉体形貌为多边形, 粒径为 30~50 nm, Ce³⁺ 掺杂浓度为 0.3 mol%

时有良好的发光性能。

溶胶-凝胶法(sol-gel)作为一种湿化学法已经广泛地应用在各种超细粉体材料的合成中, 利用这种方法制备稀土发光材料起源于 20 世纪 80 年代^[7]。sol-gel 法具有化学组分均匀、纯度高、粒度超细、制备温度低、节省能源等优点, 在无机发光材料合成中得到广泛应用^[8~10]。本工作以柠檬酸为螯合剂, 用溶胶-凝胶法制备了掺杂 Ce³⁺ 的 BaHfO₃ 纳米材料。采用 TG-DTA、XRD、SEM 等手段对粉体样品进行表征, 研究不同 Ce³⁺ 掺杂量对样品发光特性的影响。

1 实验方法

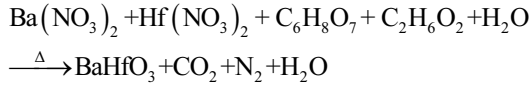
实验原料为 Ba(NO₃)₂(99.9%)、HfOCl₂·8H₂O(99.99%)、Ce(NO₃)₃(99.9%); 柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)、乙二醇(C₂H₆O₂)、氨水、硝酸均为分析纯试剂。严格按照化学计量比称取上述原料并依次配成饱和溶液, 把过量氨水滴入 HfOCl₂·8H₂O 溶液中, 充分反应得到白色乳胶状沉淀。用去离子水清洗多次, 除去杂质离子 Cl⁻ 等。然后溶于过量 HNO₃, 得到 HfO(NO₃)₂ 溶液。将 Ba(NO₃)₂ 和 Ce(NO₃)₃、HfO(NO₃)₂ 溶液混合, 得到

收到初稿日期: 2008-10-18; 收到修改稿日期: 2009-03-15

基金项目: 辽宁省自然科学基金(20062001)和辽宁省科技攻关计划(2005222009)

作者简介: 王华栋, 男, 1985 年生, 硕士生, 沈阳化工学院材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 通讯作者: 马伟民, 博士, 教授, 电话: 024-81358863, E-mail: maweimin56@163.com

Ba²⁺、Ce³⁺、Hf⁴⁺的硝酸盐混合溶液。加入适量的柠檬酸和乙二醇，用去离子水控制溶液总量。用磁力搅拌器加热搅拌，氨水调节混合溶液 pH 值，恒温水浴锅加热即可得到透明溶胶和凝胶。将凝胶放入真空干燥箱内 120 °C 烘干得到蓬松前驱体。前驱体经研磨后倒入坩埚置于电阻炉中，经 1050 °C 煅烧 2 h，得到 BaHfO₃:Ce³⁺ 纳米粉体。其反应式为：



采用日本理学 (Rigaku) D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪分析不同煅烧温度下前驱体的晶化程度及物相组成。用德国 NET ZSCH STA 449C 差热/热重分析仪 (DTA/TG) 分析前驱体的相变过程，升温速率为 15 °C·min⁻¹，气氛为空气。用 HITACHI S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌及粒径大小。用 Perkin Elmer LS-55 型荧光光度仪分析粉体样品的发光性能。

2 结果与讨论

2.1 干凝胶前驱体的 TG-DTA 分析

图 1 所示为干凝胶前驱体的 TG-DTA 曲线。从图 1 可以看出，前驱体样品分别在 243.9, 404.7, 505.7, 636.6 °C 存在明显的失重，在 DTA 曲线上对应有 3 个放热峰和 1 个吸热峰。在 100~200 °C 处出现小吸热峰和放热峰，这是由于前驱体中柠檬酸、高分子聚合物等大分子有机物迅速蒸发分解引起的。243.9 °C 较强放热峰是由乙二醇发生分解反应引起。404.7 °C 的放热峰，主要是由于 NH₄NO₃、金属螯合物等的分解和氧化所致。505.7 °C 处很强的放热峰，归因于柠檬酸盐和碳酸盐强烈的燃烧分解反应，生成金属氧化物，放出大量气体和热量。636.6 °C 处出现明显的吸热峰，这与金属氧化物间发生了固相反应相对应。

2.2 前驱体的物相分析

图 2 为前驱体在不同温度下煅烧 2 h 的 XRD 图

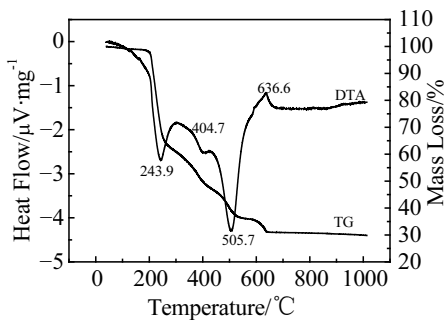


图 1 干凝胶前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of the precursor gel

谱。由图可见，在 600 °C 时基本没有衍射峰，样品主要以 BaCO₃ 非晶态形式存在；在 800 °C 出现晶态 BaHfO₃ 峰，伴随 BaCO₃ 和 HfO₂ 杂峰存在；随着温度的继续升高，衍射峰明显增强，BaCO₃ 含量逐渐减少；到 1050 °C 时，BaCO₃ 和 HfO₂ 已完全消失转化成 BaHfO₃。根据 Scherrer 公式^[11]，在温度 1050, 1100 °C 选取多个峰的半高宽取平均值，计算样品晶粒的一次粒径分别为 26.8 和 27.4 nm。图 2 表明，随着煅烧温度的升高，衍射峰越来越尖锐。这是由于 BaHfO₃ 晶体的结晶度逐渐提高，在 1050 °C 时，BaHfO₃ 衍射峰最强，属于立方晶体结构，晶格常数 a=b=c=0.4171 nm。1100 °C 的衍射峰比 1050 °C 时相对较弱，说明晶粒出现长大趋势。

图 3 所示为不同 Ce³⁺ 掺杂浓度粉体样品在 1050 °C 煅烧 2 h 的 XRD 图谱。在 0.3 mol%~1.0 mol% Ce³⁺ 的掺杂范围内，随着掺杂浓度的增加，XRD 图谱没有发生变化。Ce³⁺ 掺杂含量能完全固溶于 BaHfO₃ 晶格中，说明掺杂少量的 Ce³⁺ 对 BaHfO₃ 晶体结构没有影响，并不改变 BaHfO₃:Ce³⁺ 的立方晶系^[6]。

2.3 BaHfO₃:Ce³⁺ 粉体的 SEM 形貌

图 4 所示为不同分散剂含量下粉体的 SEM 照片。图 4a 中柠檬酸 (CA) 和乙二醇 (EG) 的比例 CA:EG=1:2，所得到的粉体颗粒为不规则块状，且大小不均。

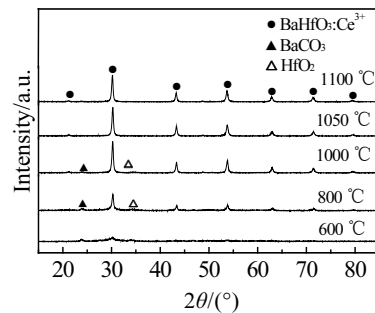


图 2 不同煅烧温度下样品物相变化的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of BaHfO₃:Ce³⁺ powders calcined at different temperatures

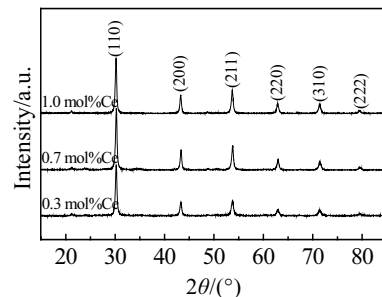


图 3 不同 Ce³⁺ 掺杂浓度样品在 1050 °C 煅烧 2 h 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of BaHfO₃:Ce³⁺ powder with different Ce³⁺ concentrations calcined at 1050 °C for 2 h

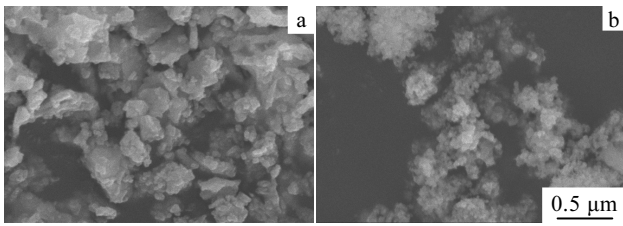


图 4 在不同分散剂含量下粉体样品的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of powders upon using different amounts of dispersing agent: (a) CA:EG=1:2 and (b) CA:EG=1:3

图 4b 是在 CA:EG=1:3 时样品的形貌。颗粒尺寸较细, 约为 40 nm, 近似球形且分散性好。说明螯合剂中添加一定含量的乙二醇可以促进溶胶的稳定形成, 防止组分偏析, 得到均匀透明的凝胶。同时乙二醇能起到细化晶粒, 使颗粒分散均匀的作用。

2.4 BaHfO₃:Ce³⁺粉体的光谱特性

图 5 为不同 Ce³⁺掺杂浓度下 BaHfO₃ 的激发光谱。由图 5 可见, Ce³⁺掺杂浓度为 0.3 mol%~1 mol% 的 BaHfO₃ 的激发光谱在形状上很相似, 但是峰的相对强度上有较大差别, 其中 Ce³⁺掺杂浓度为 0.9 mol% 时激发光谱的相对强度最大。随着掺杂浓度的增加, 有效发光中心数目增加, 使得发光强度增强; 掺杂浓度大于 0.9 mol% 时, 由于 Ce³⁺离子之间的密度增加, 使更多的激发光能量从 Ce³⁺与 Ce³⁺间传递而损耗, 导致发光浓度淬灭情形发生^[12], 粉体样品的发光强度减弱。

可以看出, 图 5 所示样品在紫外波段存在两个较宽的激发光谱带: 380~400 nm 和 430~450 nm, 分别在 393 和 445 nm 波长处存在最大峰值。分别对应 Ce³⁺的 4f 能级向 5d 能级的跃迁吸收。Ce³⁺在 4f 能级只有一个电子, 自旋轨道耦合使 4f 能级分解为 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2} 两个能级, 当 Ce³⁺离子进入 Ba²⁺离子的晶格位置, 4f 能级由于受到外层 5s²5p⁶ 电子的屏蔽, 受晶体场影响较小, 仍然保持自由离子时的 LS 耦合能级的特征。5d 能级受晶体场的作用以及在低对称条件下, 5d 能级

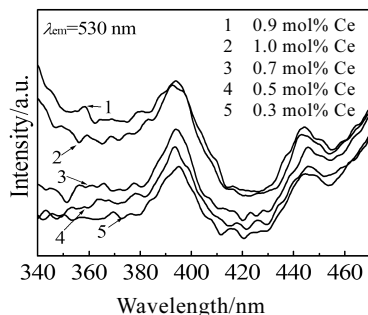


图 5 不同 Ce³⁺含量下 BaHfO₃:Ce³⁺粉体的激发光谱

Fig.5 Excitation spectra of BaHfO₃:Ce³⁺ powder with different Ce³⁺ contents

被分裂成 5 个亚能级^[13], 实现了 Ce³⁺电子能级的跃迁, 从而出现了 2 个激发峰。

图 6 表示 Ce³⁺离子直接激发的发光机制。被激发的 Ce³⁺离子通过无辐射跃迁迅速弛豫到最低 5d 能态, 并分别以一定的几率向 ²F_{7/2} 和 ²F_{5/2} 能级跃迁^[14]。对应图 5 样品在紫外波段存在的两个较宽的激发光谱带与 Ce³⁺离子的吸收能带相符, 可以推断 BaHfO₃ 在整个发光过程中没有任何贡献, 只是充当了基质和允许 Ce³⁺离子进入 Ba²⁺离子晶格, BaHfO₃:Ce³⁺的激发光谱和发射光谱都是 Ce³⁺离子本身受激发后发光的激发能带即其 5d 激发态能级。

图 7a 和 7b 分别表示在 393 和 445 nm 波长激发下样品的发射光谱。从图中可以看到 393 nm 激发的发射光谱主要是由两个发光谱带组成, 分别在 530 和 590 nm 波长处存在最大峰值, 对应 Ce³⁺离子的 5d→²F_{5/2} 和 5d→²F_{7/2} 发光跃迁。在 445 nm 激发时与在 393 nm 激发的发射光谱相比较, 在位于 590 nm 附近的光谱存在峰值的相对强度较弱。这是因为 Ce³⁺离子的 4f 基态由两个能量差约为 2000 cm⁻¹ 的能级组成(图 6 所示), 使 Ce³⁺离子最低的 5d 亚能级向 4f 基态的跃迁产生两个发光峰, 但是 Ce³⁺同 BaHfO₃ 晶格之间具有很强的电声子耦合, 导致如图 7a 中两个峰存在部分重叠^[15]。

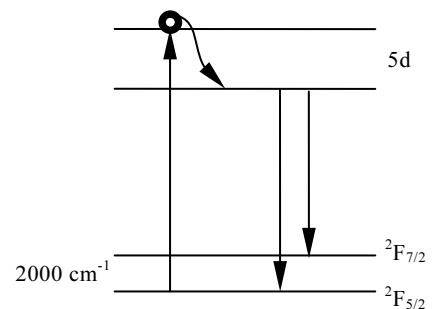


图 6 Ce³⁺离子直接激发的发光机制

Fig.6 Ce³⁺ ion's luminescence under direct excitation

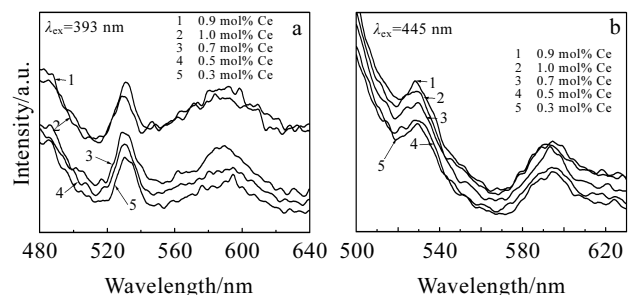


图 7 393 和 445 nm 波长光激发下不同 Ce³⁺含量 BaHfO₃ 的发射光谱

Fig.7 Emission spectra of BaHfO₃:Ce³⁺ powders with different Ce³⁺ contents excited by 393 nm light (a) and 445 nm light (b)

3 结 论

1) 以柠檬酸为螯合剂得到的干凝胶前驱体在煅烧过程中从非晶态转化成晶态经过 4 个失重阶段。在 1050 °C 煅烧 2 h 合成出结晶度高、形貌近似球形、粒径约 40 nm 的 BaHfO₃:Ce³⁺ 纳米粉体。掺杂少量的 Ce³⁺ 不改变 BaHfO₃ 晶体的立方结构。

2) 乙二醇的含量对粉体形貌及分散性有较大影响。在 CA:EG=1:3 的条件下得到的粉体颗粒尺寸均匀, 近似球形。

3) 掺杂 Ce³⁺ 浓度为 0.9 mol% 的 BaHfO₃:Ce³⁺ 激发光谱和发射光谱的相对强度最大, 激发光谱有两个较宽的谱带, 发光峰值分别在 393 和 445 nm 波长处最大。

4) 样品在 393 和 445 nm 的发射光谱有两个发光谱带, 在 530 和 590 nm 波长处存在最大峰值, 对应掺杂 Ce³⁺ 的 5d→²F_{5/2} 和 5d→²F_{7/2} 发光跃迁。因为 Ce³⁺ 离子的 4f 基态由两个能量差约为 2000 cm⁻¹ 的能级组成, 样品在 393 和 445 nm 的发射光谱有明显差异。

参考文献 References

[1] Ren Guohao(任国浩) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2002, 16(7): 31

[2] Chen Jiyang(陈积阳) *et al. Journal of The Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2004, 32(7): 868

[3] Chen Qiwei(陈启伟) *et al. Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2005, 23(1): 128

[4] Greskovich C. *Amu Review of Material of Science*[J], 1997, 27: 69

[5] Kadalmani V S *et al. US Patent*. 03110589[P], 2003

[6] Liu Jing(刘 晶) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(3): 381

[7] Lin Yuanhua *et al. Journal of Materials Science Letters*[J], 2001, 20(16): 1505

[8] Hsieh P T *et al. Journal of Science and Technology*[J], 2008, 47: 1

[9] Daniele S *et al. Materials Letters*[J], 2004, 58: 1989

[10] Lin C C *et al. Journal of Luminescence*[J], 2007, 126: 795

[11] Ji Y M *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2005, 40: 1521

[12] Blass G *et al. Inorg Chim Acta*[J], 1991, 189: 77

[13] Spijker J C *et al. Journal of Luminescence*[J], 1999, 85: 1

[14] Ryo Kasuya *et al. Journal of Physical Chemistry B*[J], 2005, 109: 22126

[15] Li Y Q *et al. Journal of Luminescence*[J], 2006, 116: 107

Preparation and Luminescence Characteristics of Nano BaHfO₃:Ce³⁺ Powders Prepared by Citric Acid Chelating Process

Wang Huadong^{1,2}, Ma Weimin¹, Wen Lei³, Yin Kai², Shen Shifei²

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

(2. Shenyang University, Shenyang 110044, China)

(3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Citric acid chelating method was used to prepare Ce³⁺ doped BaHfO₃ nano-powder. TG-DTA, XRD and SEM were employed to characterize the powder. The excitation and emission spectra of the specimens were analyzed by the fluorescence photometer. Results show that BaHfO₃:Ce³⁺ nanometer powder with high degree of crystallinity, nearly spherical morphology and 40 nm particle size could be synthesized after the precursor gel prepared under the condition of CA:EG=1:3 was calcined at 1050 °C for 2 h. The maximum relative intensities of the excitation spectra and emission spectra appeared for the BaHfO₃:Ce³⁺ specimen with Ce³⁺ doped concentration of 0.9 mol%. The excitation spectrum has two relatively wide spectrum bands where there are maximum peak values at the wavelength of 393 nm and 445 nm, respectively. The emission spectra at λ_{ex}=393 nm and λ_{ex}=445 nm also have two spectrum bands where exist maximum peak values at 530 nm and 590 nm, respectively, corresponding to 5d→²F_{5/2} and 5d→²F_{7/2} transitions of Ce³⁺ cation, respectively. The emission spectra at 393 nm and 445 nm are obviously different, because the 4f ground State of Ce³⁺ cation is formed by two energy levels, with the energy difference of about 2000 cm⁻¹.

Key words: scintillation ceramics; citric acid; sol-gel process; BaHfO₃:Ce³⁺ nano-powder; luminescence characteristic

Biography: Wang Huadong, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, P. R. China; Corresponding Author: Ma Weimin, Ph. D., Professor, Tel: 0086-24-81358863, E-mail: maweimin56@163.com