

纳米级发光材料 A_2SnO_4 ($A=Ca, Sr, Ba$):Eu 发光性质的研究

付晓燕¹, 牛淑云^{1*}, 张洪武², 闵庆旺¹, 辛勤²

1. 辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁 大连 116029

2. 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023

摘要 采用络合溶胶-凝胶法制备出系列纳米级发光材料 A_2SnO_4 ($A=Ca, Sr, Ba$):Eu。并采用相关光谱、X射线衍射(XRD)、荧光光谱(PL)对所制备的纳米发光粉体进行表征。结果表明:制备的纳米发光粉体的粒径均匀,集中在100 nm左右;XRD结果证明碱土金属锡酸盐结构均为具有确定结构的单一物相;并且这些发光粉体的性质与碱土金属离子的半径密切相关。

关键词 纳米; A_2SnO_4 :Eu; 发光

中图分类号: O614.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)08-1400-03

引言

FED器件的发展迫切需要高亮度、长寿命、化学和热稳定性良好的新型荧光材料。目前,作为FED材料的发光粉主要有 $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$ (红)、 $ZnGa_2O_4:Mn$ (绿)、 $Ga_2O_3:S:Tb^{3+}$ (绿)、 $ZnO:Zn$ (蓝绿)、 $ZnGa_2O_4$ (蓝)。这些粉的亮度都偏低,不能真正满足中、大型显示器件的要求,开发新型FED发光材料是当务之急^[1]。目前,人们已在这方面做了不少工作,如已有很多人研究了以各种物质为基质的发光材料,如玻璃^[2]、金属氧化物^[3,4]、金属有机络合物^[5]及一系列半导体化合物^[6,7]等等。然而以碱土金属锡酸盐为基质的发光材料的性质研究的较少。因此,在本文中我们采用络合溶胶-凝胶法制备出了纳米级发光材料 A_2SnO_4 ($A=Ca, Sr, Ba$):Eu,并采用相关光谱、X射线衍射、荧光光谱等测试手段来表征了其各种性质。

1 实验部分

1.1 纳米级 A_2SnO_4 :Eu 的制备

采用Pechini型溶胶-凝胶法制备 A_2SnO_4 ($A=Ca, Sr, Ba$):1%Eu发光粉体。将计量比的Sn, Eu_2O_3 , Al_2O_3 溶于2 mol·L⁻¹的稀硝酸中。以摩尔比为2:1的量加入柠檬酸后在磁力搅拌器上充分搅拌,得到透明黄色溶液。然后加入一定量的 $(NH_4)_2-EDTA$ 溶液,并用稀氨水调节混合溶液的pH值为6~7。水浴90℃反应24 h后得到透明的凝胶。将

该凝胶在1000℃焙烧得到 A_2SnO_4 ($A=Ca, Sr, Ba$):Eu发光粉体。

1.2 发光材料的表征

采用JASCO FP-6500荧光光谱仪测试产物的激发光谱和发射光谱。样品的晶形结构由Rigaku D/MAX RB X-ray衍射仪进行测定,采用Cu K α ($\lambda=1.5405$ Å)。纳米晶的中位粒径大小由Malvern公司的Zetasize 1000HSA激光粒度测试仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米级 A_2SnO_4 :Eu 的粒径表征

采用相关光谱仪对所制备粉体的粒径进行表征,如图1所示。从图中可以看出所制备的三种荧光粉体的平均粒径在100 nm左右,分布相对集中。另外从图中可以看出,这三种粉体的粒子的粒度分布十分相似,这就避免由于粒度不同而影响粉体的光谱,从而可以比较不同碱土金属阳离子对粉体发光的影响。

2.2 A_2SnO_4 ($A=Ca, Sr, Ba$):Eu 的 XRD 结果

图2是纳米级 A_2SnO_4 的XRD谱图。与标准谱图对照发现,所制备的产品皆为纯净的 A_2SnO_4 ($A=Ca, Sr, Ba$) (分别对应于标准谱图JCPDF46-0112, JCPDF24-1241, JCPDF43-0010),没有其他杂质相存在。 Sr_2SnO_4 和 Ba_2SnO_4 具有相同的结构,都属于四方晶系;而 Ca_2SnO_4 的结构则与前两者不同,属于正交晶系,碱土金属阳离子所处的格位也比四方晶系中差一些。

收稿日期: 2005-05-25, 修订日期: 2005-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(90201018)资助项目

作者简介: 付晓燕,女,1977年生,辽宁师范大学化学化工学院在读博士研究生 * 通讯联系人

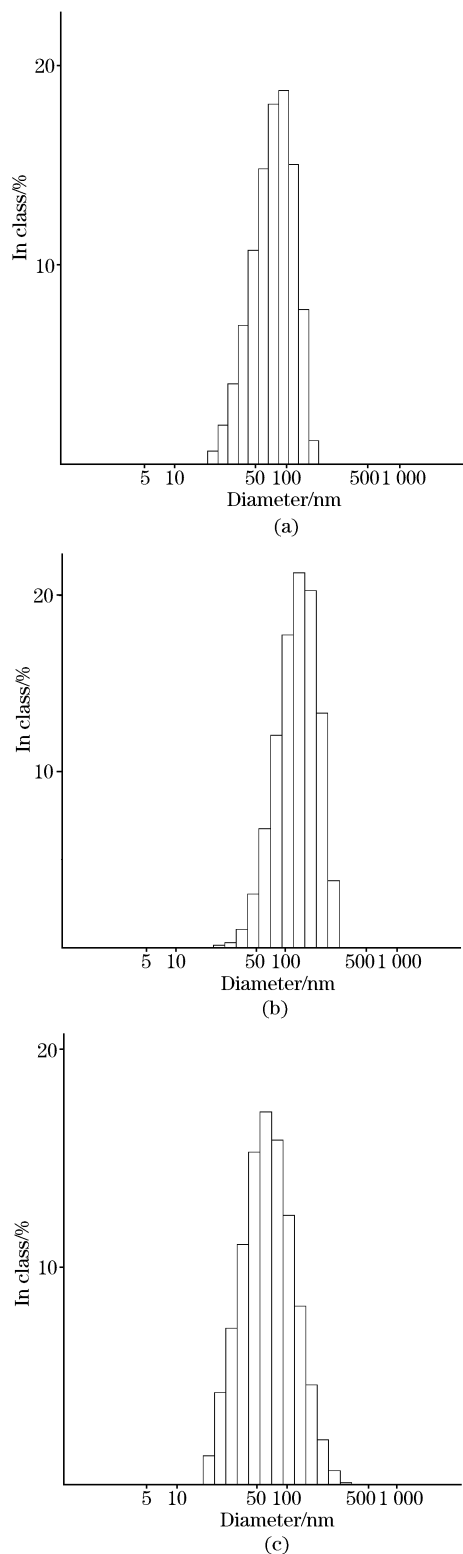


Fig. 1 Cumulative particle size distribution curves

- (a): $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:1\%\text{Eu}$;
 (b): $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:1\%\text{Eu}$;
 (c): $\text{Ba}_2\text{SnO}_4:1\%\text{Eu}$

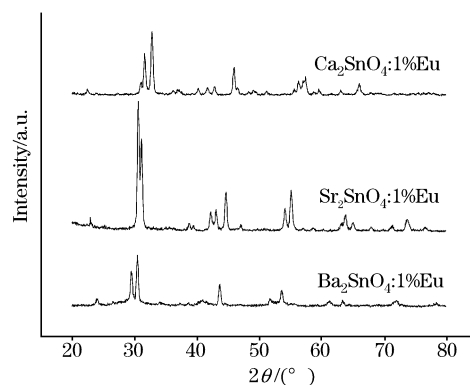


Fig. 2 The XRD patterns of $\text{A}_2\text{SnO}_4 (\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}):\text{Eu}$

2.3 $\text{A}_2\text{SnO}_4 (\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}):\text{Eu}$ 的激发光谱

图 3 展示的是 $\text{A}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$ 的室温激发光谱。其最高峰属于 Eu—O 荷迁移峰。当 A^{2+} 从 Ca 到 Sr 到 Ba 变化时, 其 Eu—O 荷迁移峰分别位于 250, 260, 295nm 处。根据文献[8]分析可知, Eu—O 荷迁移峰的位置与其共价性密切相关。若 Eu—O 共价性增加, 即离子性减弱, 则电荷从 O \rightarrow Eu 跃迁能量就减少, 而 Eu—O 荷迁移峰就红移。在 Eu—O—A ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 结构中, Eu—O 键间的共价性从 Ca 到 Sr 到 Ba 依次增强, 因此表现出从 Ca 到 Sr 到 Ba 的 Eu—O 荷迁移峰逐渐红移。另外, 与 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$, $\text{Ba}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$ 的激发光谱相比较, $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$ 超灵敏跃迁 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (395 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (406 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (466 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (532 nm) 比较明显, 这说明在 Ca_2SnO_4 中, Eu^{3+} 周围的环境对称性较差。这是由于在 A_2SnO_4 中, Eu^{3+} 占据碱土金属阳离子 (A^{2+}) 的格位; 根据对三种发光粉体的结构分析可知, Ca_2SnO_4 为正交晶系, Ca^{2+} 所处的格位的对称性比 A^{2+} 在 Sr_2SnO_4 和 Ba_2SnO_4 中的对称性都差, 也就是说 Eu^{3+} 在 Ca_2SnO_4 中处于对称性差一些的格位中。

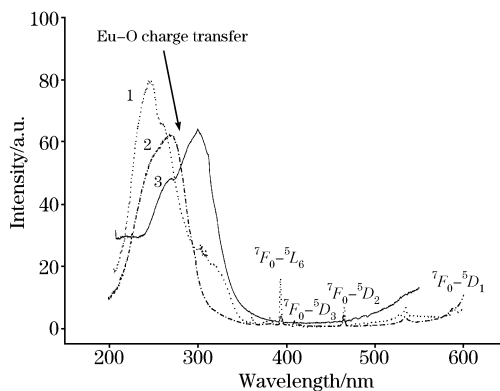


Fig. 3 Excitation spectra of $\text{A}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$

- 1: $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$; 2: $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$; 3: $\text{Ba}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$

2.4 $\text{A}_2\text{SnO}_4 (\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}):\text{Eu}$ 的发射光谱

图 4 是纳米级发光材料 $\text{A}_2\text{SnO}_4 (\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}):\text{Eu}$ 的室温发射光谱。近年来人们多用 Eu^{3+} 离子的能级和荧光特征作为结构探针来研究无机、有机和生物大分子结构, 其原理是 Eu^{3+} 的发射种类和跃迁强度与其所处环境的对称性密

切相关。根据 Eu^{3+} 离子荧光光谱的变化可以很灵敏地提供所处格位及不同对称性的格位数等结构信息^[9]。当 Eu^{3+} 处于有严格反演中心的格位时, 将以允许的 ${}^5D_0-{}^7F_1$ 磁偶极跃迁发射橙光($\sim 590 \text{ nm}$)为主。当 Eu^{3+} 处于无反演中心的格位时, 常以允许的 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 电偶极跃迁发射红光($\sim 620 \text{ nm}$)为主。从谱图中可以看出, 对于 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:1\% \text{Eu}$ 来说, 其 620 nm 处的 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 电偶极跃迁占绝对优势, 另外, 595 nm 处的 ${}^5D_0-{}^7F_1$ 跃迁及 650 nm 处的 ${}^5D_0-{}^7F_3$ 跃迁、 700 nm 处 ${}^5D_0-{}^7F_4$ 跃迁也都非常明显。众所周知, ${}^5D_0-{}^7F_2$ 跃迁属于超灵敏跃迁, 只有对称性差时才比较明显。从 XRD 结果可知, Ca_2SnO_4 为正交相结构, 对称性较差, 因而其 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 跃迁发射峰最强。而对于 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{Ba}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$ 来说, 由于 Eu^{3+} 处于对称性较好的格位, 因而其 ${}^5D_0-{}^7F_1$ 磁偶极跃迁的橙光强度高于 ${}^5D_0-{}^7F_2$ 电偶极跃迁的红光强度。

3 结 论

采用络合溶胶-凝胶法制备出粒度均匀的纳米级发光粉

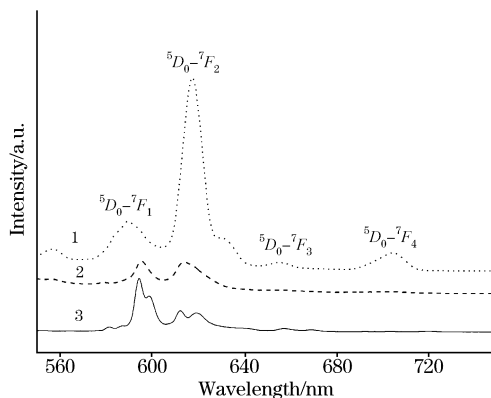


Fig. 4 Emission spectra of $\text{A}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$

1: $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$; 2: $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$; 3: $\text{Ba}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$

体 $\text{A}_2\text{SnO}_4(\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}):\text{Eu}$, 并对其发光性质进行研究。在紫外光的激发下, 从 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:1\% \text{Eu}$ 到 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:1\% \text{Eu}$ 到 $\text{Ba}_2\text{SnO}_4:1\% \text{Eu}$ 发光强度逐渐减弱。其中 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:1\% \text{Eu}$ 的发射主峰位于 615 nm 处, 表现出明亮的红光, 因此 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:1\% \text{Eu}$ 有可能成为一种很有前途的红光材料。

参 考 文 献

- [1] LI Jian-yu(李建宇). Rare Earth Luminescence Materials and Its Application(稀土发光材料及其应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2003. 266.
- [2] Ratnakaram Y C, Thirupathi Naidu D, Vijayakumar A, et al. Opt. Mater., 2004, 27(3): 409.
- [3] ZHANG Hong-wu, FU Xiao-yan, NIU Shu-yun, et al(张洪武, 付晓燕, 牛淑云, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1164.
- [4] van der Voort D, Blasse G. Chem. Mater., 1991, 3: 1041.
- [5] Zhang H W, Fu X Y, Niu S Y, et al. J. Solid State Chem., 2004, 177: 2649.
- [6] ZHANG You-cun, ZHANG Yuan-guang(张友存, 张元广). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1032.
- [7] Hanaoka K, Kikuchi K, Kojima H, et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 12470.
- [8] Zhang H W, Fu X Y, Niu S Y, et al. Materials Chem. and Phys., 2005, 91(2-3): 361.
- [9] ZHANG Si-yuan(张思远). Lumin. and Display(发光与显示), 1983, 3: 18.

Photoluminescence Properties of $\text{A}_2\text{SnO}_4(\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}):\text{Eu}$ Nanocrystalline

FU Xiao-yan¹, NIU Shu-yun^{1*}, ZHANG Hong-wu², MIN Qing-wang¹, XIN Qin²

1. College of Chemistry and Chemical Engineering of Liaoning Normal University, Dalian 116029, China

2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

Abstract Nanosized $\text{A}_2\text{SnO}_4(\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}):\text{Eu}$ with diameters ranging from 50 to 100 nm were synthesized by complex sol-gel methods. The structures and spectral properties of $\text{A}_2\text{SnO}_4(\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}):\text{Eu}$ were studied by using X-ray powder diffraction (XRD) and luminescence spectra. The experimental results show that $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:1\% \text{Eu}$ exhibits bright red emission at about 615 nm under UV excitation, which makes it a possible good candidate for FED application. However $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:1\% \text{Eu}$ and $\text{Ba}_2\text{SnO}_4:1\% \text{Eu}$ exhibit orange emission at about 590 nm because in these hosts Eu^{3+} ions occupy the symmetric sites.

Keywords Nanosized; $\text{A}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}$; Luminescence

* Corresponding author