

[研究简报]

BaLiF₃:Ce³⁺ 纳米粒子的制备 及其光谱特性

朱国贤^{1,2}, 连洪州², 莫凤珊^{1,2}, 石春山^{2*}

(1. 湛江师范学院生命科学与化学学院, 湛江 524048;
2. 中国科学院稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022)

关键词 BaLiF₃:Ce³⁺; 微乳液; 纳米粒子; 光谱

中图分类号 O612

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)02-0215-03

BaLiF₃属立方钙钛矿型复合氟化物, 作为高效闪烁晶体可用于热中子检测^[1]. 由于其能带隙宽, 易于实现各种不同价态稀土离子掺杂, 可以获得许多可调谐性质, 因此它也是比较理想的光学功能材料的基质^[2]. Ce³⁺激活的 BaLiF₃晶体作为紫外发射的短波固体激光材料和光放大材料的研究多有报道^[3~5].

Ce³⁺的发射特性强烈依赖于基质晶体结构^[6,7]. 氟化物基质中氧杂质的含量是影响光谱性质的重要因素^[8]. 为了寻找氧含量低、发射波长更短、可调谐范围更宽的激光材料, 本工作制备了 BaLiF₃:Ce³⁺纳米晶, 获得了一些新的有意义的实验结果. 如果将其引入合适的聚合物基体制备出纳米复合体系, 有可能为新一代杂化激光材料提供更理想的光学活性组分^[9].

1 实验部分

1.1 仪器 用日本 Rigaku D/max II B 型 X 射线衍射仪(XRD)测量样品的晶体结构, 辐射源 Cu K α_1 ($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$); 用日本 Hitachi S-570 环境扫描电子显微镜(ESEM)观察样品的形貌和粒径大小; 用日立 F-4500 荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱; 用英国 VG 公司 ESCALAB MK II X 射线电子能谱仪(XPS)检测样品的含氧量.

1.2 实验过程 称取两份 7 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)及 42 g 2-辛醇, 分别放于两个 200 mL 烧杯中, 在 25 °C 下磁力搅拌 1 h; 称取 0.2614 g Ba(NO₃)₂(0.001 mol)和 0.0862 g LiNO₃(0.00125 mol)溶于 6.0 mL 水中, 再加入 4 滴 0.50 mol/L 的 Ce(NO₃)₃溶液(0.0001 mol), 形成 A 液; 称取 0.1852 g NH₄F(0.005 mol)溶于 6.0 mL 水中形成 B 液. 将 A、B 两液分别缓慢滴入以上两个烧杯中, 继续搅拌 2 h 后, 将两个烧杯中的溶液混合, 反应 15 min, 离心分离 30 min(4000 r/min), 用无水甲醇洗涤(8 mL \times 5), 置于室温下干燥.

2 结果与讨论

图 1 是在水/CTAB/2-辛醇微乳体系中制备的 BaLiF₃及 BaLiF₃:Ce³⁺纳米晶粒的 X 射线粉末衍射图. 结晶学数据与 JCPDS 标准卡(18-0715)吻合. 与相应的多晶相比, 只是衍射峰略有宽化. 表明 BaLiF₃:Ce³⁺纳米颗粒为单相, 属典型的立方钙钛矿型结构. 根据谢乐公式 $d = 0.89\lambda / B \cos\theta$ ($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$)算得颗粒直径尺寸约为 30 nm. 图 2 为产物的 ESEM 图. 从图 2 可以看出, 除少量颗粒存在团聚现象外, 微乳液法制备的 BaLiF₃:Ce³⁺纳米颗粒比较均匀, 平均粒径约为 28 nm.

图 3 为纳米 BaLiF₃:Ce³⁺在室温下的激发光谱. 在纳米 BaLiF₃:Ce³⁺中, 激发带劈裂为两个谱带, 分别位于 261 nm 和 295 nm 处, 与高温固相法合成的体相 BaLiF₃:Ce³⁺比较^[10], 峰位稍有改变.

收稿日期: 2005-04-14.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 90201032)资助.

联系人简介: 石春山(1939 年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 从事稀土固体化学研究. E-mail: cshi@ciac.jl.cn

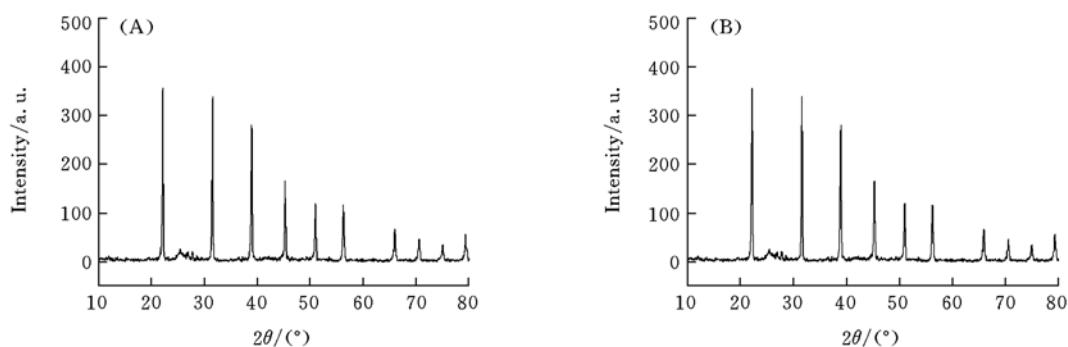


Fig. 1 XRD patterns of LiBaF_3 (A) and $\text{LiBaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ (B) nanoparticles

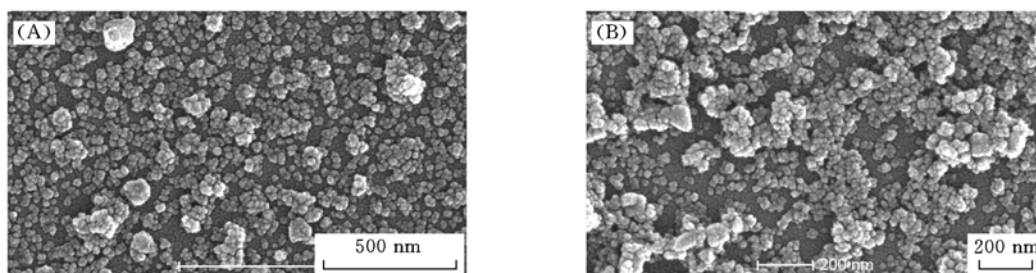


Fig. 2 ESEM photographs of LiBaF_3 (A) and $\text{LiBaF}_3:10\%\text{Ce}^{3+}$ (B)

图 4 示出了 261 nm 光激发下纳米 $\text{BaLiF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 在室温下的发射光谱. 与高温固相法合成的体相 $\text{BaLiF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 相比^[10], 纳米体系中 Ce^{3+} 的荧光发射产生了明显变化: 发射带最大中心位置蓝移, 谱带加宽, 纳米 $\text{BaLiF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 最大发射中心由体相 $\text{BaLiF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 的 360 nm 移至 340 nm, 蓝移大约 20 nm. 谱带半峰宽由体相 $\text{BaLiF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 的 60 nm 加宽到 76 nm, 宽化约 16 nm. 在 295 nm 光激发下, 发射特性相同. 稀土离子在基质中光谱特性改变的原因是多方面的, 在 BaLiF_3 纳米晶中, Ce^{3+} 的发射带峰蓝移和谱带加宽可能均是由基质纳米结构与纳米尺寸效应引起的^[11]. 这种发射带峰蓝移的现象在其它一些纳米结构材料中也曾被观察到^[12]. 纳米体系的大量缺陷可能是引起发射谱带宽化的主要原因^[13], 更详细的研究还在进行中.

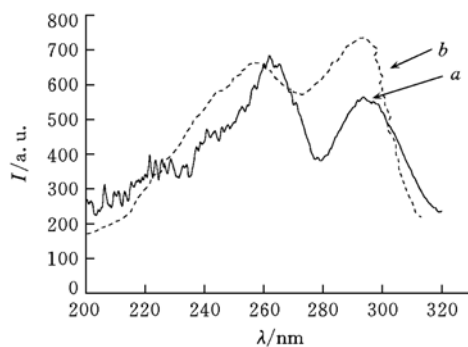


Fig. 3 The excitation spectrum of $\text{LiBaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ powder synthesized from microemulsion (a) and solid state reaction (b)

a. $\lambda_{\text{em}} = 340$ nm; b. $\lambda_{\text{em}} = 360$ nm.

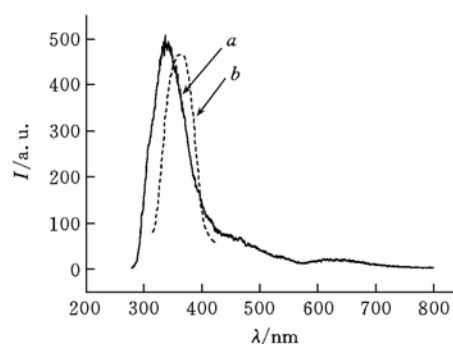


Fig. 4 The emission spectrum of $\text{LiBaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ powder synthesized from microemulsion (a) and solid state reaction (b)

a. $\lambda_{\text{exc}} = 261$ nm; b. $\lambda_{\text{exc}} = 257$ nm.

BaLiF_3 中各元素的电子结合能数据见表 1, XPS 分析结果表明均为典型的 Li—F 或 Ba—F 键, 未发现有明显的 Ba—O, Li—O 或 O—F 键存在, 说明纳米 BaLiF_3 中氧含量相当低.

Table 1 Elemental electronic binding energy in BaLiF_3

| Sample | $E(\text{Ba}_{3d_{5/2}})/\text{eV}$ | $E(\text{F}_{1s})/\text{eV}$ | $E(\text{Li}_{1s})/\text{eV}$ |
|------------------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| BaLiF_3 | 781.5 | 685.1 | 55.1 |
| LiF | | 685.0 | 55.5 |
| BaF_2 | 781.7 | 685.4 | |

3 结 论

采用微乳液法合成了 BaLiF₃ 和 BaLiF₃:Ce³⁺ 纳米颗粒. XRD 研究结果表明产物为单相, ESEM 观察表明 BaLiF₃ 纳米晶呈立方体外形, 制备出的纳米晶颗粒分布比较均匀, 平均粒径约为 28 nm. BaLiF₃:Ce³⁺ 纳米晶的光谱性质研究结果表明, 发射最大中心与高温固相法合成的样品相比, 峰值位置蓝移约 20 nm, 发射谱带加宽约 16 nm. XPS 测定结果表明, 产物含氧量很低.

参 考 文 献

- [1] Kulis P., Tale I., Gromuls I. *et al.*. Radiation Measurements[J], 2004, **38**: 723—726
- [2] Hagemuller P.. Inorganic Solid Fluoride Chemistry and Physics[M], New York: Academy Press. Inc. 1985: 477—487
- [3] Okada F., Togawa S., Ohta K. *et al.*. J. Appl. Phys. [J], 1994, **75**: 49—50
- [4] Sarakura N.. Opt. Lett. [J], 1995, **20**(3): 294—296
- [5] Weber M. J.. J. Appl. Phys. [J], 1973, **44**(3): 3025—3026
- [6] ZHANG Xian-Ming(张献明), SU Hai-Quan(苏海全), SHI Chun-Shan(石春山). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(9): 1334—1337
- [7] ZHANG Xian-Ming(张献明), SU Hai-Quan(苏海全), YE Ze-Ren(叶泽人) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(3): 358—361
- [8] Su Hai-Huan, Jia Zhi-Hong, Shi Chun-Shan. Chem. Mater. [J], 2002, **14**: 310—312
- [9] Hasegawa Y.. Rare Earths[J], 2004, **45**: 1—10
- [10] Tan Yiwei, Shi Chunshan. J. Solid State Chemistry[J], 2000, **150**: 178—182
- [11] ZHANG Li-De(张立德), MU Ji-Mei(牟季美). Nanomaterials and Nanostructure(纳米材料和纳米结构)[M], Beijing: Science Press, 2001: 79—84
- [12] Tabagi H., Ogawa H.. Appl. Phys. Lett. [J], 1990, **56**(24): 2379—2380
- [13] HUANG Shi-Hua(黄世华). The Principles and Methods of Laser Spectroscopy(激光光谱学原理和方法)[M], Changchun: Jilin University Press, 2001: 12—13

Synthesis and Fluorescence Property of BaLiF₃:Ce³⁺ Nanoparticles

ZHU Guo-Xian^{1,2}, LIAN Hong-Zhou², MO Feng-Shan^{1,2}, SHI Chun-Shan^{2*}

(1. School of Life Science and Chemistry, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China;

2. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract The complex fluoride BaLiF₃ and BaLiF₃:Ce³⁺ nanocrystals were synthesized in cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)/2-octanol/water microemulsion systems. XRD analysis shows that the products were single phase and XPS analysis shows the oxygen content was low. The result of ESEM confirms that the average size of the BaLiF₃ nanocrystals was 28 nm in diameter. The emission peak of the BaLiF₃:Ce³⁺ nanoparticles synthesized by microemulsion shows obvious blue shift in comparison with that of BaLiF₃:Ce³⁺ synthesized by the reaction at a high temperature and full width at half maximum (FWHM) of emission band was broaden.

Keywords BaLiF₃:Ce³⁺; Microemulsion; Nanoparticles; Fluorescence

(Ed.: M, G)