

微乳液法制备 $\text{BaYF}_5:\text{Eu}^{2+}$ 纳米粒子及 光谱特性研究

曹 杰¹ 贾丽玮¹ 刘 伟¹ 闫景辉¹ 连洪洲²

¹长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022

²中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理国家重点实验室, 吉林 长春 130022

摘要 采用微乳液法制备了 $\text{BaYF}_5:\text{Eu}^{2+}$ 纳米微粒, 并利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和光致发光光谱等手段进行了表征。XRD 数据与标准卡片 PDF # 46-39 很好吻合, 利用谢乐公式计算所制备产物平均粒径在 20 nm 左右。SEM 图谱显示所制备的纳米粒子为球形, 且形貌规则, 粒径分布比较均匀。 $\text{BaYF}_5:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱中存在一个 300~410 nm 的发射带, 发射光谱最强峰为 330 nm, 对应于 Eu^{2+} 的 $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ 发射, 与传统高温固相法所制多晶材料最强发射峰 378 nm 相比蓝移了 48 nm; 其激发光谱最强峰位于 263 nm, 与传统高温固相法所制多晶材料最强激发峰 322 nm 相比蓝移了 59 nm。

关键词 材料; 氟化物纳米粒子; 微乳液法; 稀土; 光致发光光谱

中图分类号 O433.1; O613.41; O614.33⁺8 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0406003

Synthesis and Fluorescence Properties of Eu^{2+} -Doped BaYF_5 Nanoparticles via Microemulsion

Cao Jie¹ Jia Liwei¹ Liu Wei¹ Yan Jinghui¹ Lian Hongzhou²

¹College of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology,
Changchun, Jilin 130022, China

²Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract Eu^{2+} -doped BaYF_5 nanoparticles are prepared via microemulsion method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence spectroscopy are used to characterize the samples. The results of XRD are in agreement with the PDF # 46-39 of BaYF_5 , and the average size is about 20 nm estimated by Scherrer formula. The SEM images show that the nanoparticles are spheric morphology, while the shape is regular and the particle size is homogeneous. The emission band of $\text{BaYF}_5:\text{Eu}^{2+}$ nanoparticles locate in the range of 300~410 nm. The predominant peak corresponding to the $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} locates at 330 nm, which exhibits a blue shift of 48 nm compared with that of the polycrystalline materials prepared by traditional solid-state reaction that centers at 378 nm. The main excitation peak locates at 263 nm, which shows a blue shift of 59 nm compared with that of the polycrystalline materials that centers at 322 nm.

Key words materials; fluoride nanoparticles; microemulsion method; rare earths; photoluminescence

OCIS codes 160.0160; 210.0210; 300.0300; 140.0140

收稿日期: 2010-10-26; 收到修改稿日期: 2011-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(50702057)、吉林省科技厅项目(20050507)和长春市科技局项目(2005093)资助课题。

作者简介: 曹 杰(1985—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要从事稀土发光材料方面的研究。

E-mail: woshi6776524@163.com

导师简介: 闫景辉(1963—), 男, 博士, 教授, 主要从事稀土纳米发光材料方面的研究。

E-mail: yanjinghui8888@yahoo.com.cn(通信联系人)

1 引言

无机固体氟化物由于离子性强、能带隙宽、声子能量低、电子云扩展效应小等特点,作为功能材料倍受关注,其电学、磁学和光学性能得到了广泛利用^[1~3]。与氧化物相比,氟化物折射率小,用作光放大材料易于与基质匹配,可避免严重的光散射,减少光的传输损耗^[4]。近年来碱土金属与稀土氟化物的复合体系作为光学信息转换、光学信息存储等材料一直备受人们的关注^[5~7]。复合氟化物 BaYF₅ 具有四方结构,由于 BaYF₅ 具有良好的光学特性、较高热稳定性、低熔点、各向异性等优点,将稀土离子掺杂到 BaYF₅ 中,利用稀土离子内部的 5d→4f 跃迁引起的宽带发射可以获得许多可调谐性质^[8~10]。目前,在已报道的文献中,钷钇氟化物大多是采用传统固态合成方法合成^[11],但传统高温固相法合成常常要求较高的反应温度、特殊的合成设备或苛刻的反应条件,这些因素往往限制了对复合氟化物性质的研究。基于上述原因,本文采用微乳液技术合成出 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米微粒,为制备其他纳米材料提供了实验依据。

2 实验部分

2.1 试剂

以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯,北京益利精细化学品有限公司)为阳离子表面活性剂,仲辛醇(分析纯,北京化工厂)为助表面活性剂及油相,NH₄F,Ba(NO₃)₂,联胺[N₂H₄·H₂O(体积分数大于50%)],Y(NO₃)₃(浓度为0.5 mol/L)及Eu(NO₃)₃(浓度为1×10⁻⁵ mol/L)溶液为实验室自制,实验室用水为二次去离子水。

2.2 BaYF₅:Eu²⁺ 制备

称量两份质量百分比分别为30%十六烷基三甲基溴化铵和70%仲辛醇^[12],分别加入到两个50 mL烧杯中形成有机混合溶液I,II,在室温下用磁力搅拌器搅拌1 h。量取2.5 mL Y(NO₃)₃(浓度为1.25×10⁻³ mol/L),称取0.5655 g Ba(NO₃)₂一起溶于3 mL去离子水中,再滴入1 mL Eu(NO₃)₃(1×10⁻⁵ mol)溶液,形成阳离子溶液;另取0.4660 g NH₄F溶于3 mL去离子水中,再加入1 mL N₂H₄·H₂O(体积分数大于50%)溶液形成阴离子溶液,利用N₂H₄·H₂O将Eu³⁺还原成Eu²⁺^[13]:

$$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- + 4\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{Eu}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$$
 将阴、阳离子溶液分别逐滴滴入I,II有机

混合溶液当中,搅拌70 min,形成两份微乳液,将两份微乳液迅速混合搅拌50 min,再将反应物离心15 min(速度为15000 r/min)。用无水甲醇反复清洗沉淀物5次,以去除有机相和表面活性剂,在红外灯下干燥,用玛瑙研钵研磨成粉末,500 °C下氮气保护灼烧50 min以去除水分和有机杂质,所得样品为白色粉末。

2.3 表征

采用日本理学公司产D/max II B型X射线衍射仪(XRD)测量微粒晶体结构,辐射源Cu K_{α1}(λ=0.15406 nm),扫描速度为4.0°/min,步长为0.02°,扫描范围2θ=10°~90°;采用日本Hitachi F-4500荧光光谱仪测量激发-发射光谱,氙灯作激发光源,光电倍增管(PMT)电压700 V,扫描速度2400 nm/min;采用荷兰Philips XL-30型环境扫描电镜(SEM),测量样品的颗粒尺寸和形貌特征。所有测试都在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米微粒的 XRD 分析

图1(a)为微乳液法制备的BaYF₅纳米微粒的XRD图,图1(b)是BaYF₅:Eu²⁺纳米粒子的XRD图,其衍射峰位置与标准卡片图1(c)PDF # 46-39基本吻合。图中已标明BaF₂和氟氧化物YOF的特征谱线位置,从图中并未见其特征谱线存在,表明产物为BaYF₅单一相。由图对比可知少量Eu²⁺的掺杂并未对晶体结构带来明显变化。由标准卡片PDF # 46-39可知,BaYF₅具有四方结构,空间群为P-421m(113),其晶格常数a=1.2468 nm,c=0.678 nm。所制备的BaYF₅:Eu²⁺纳米粒子由谢乐

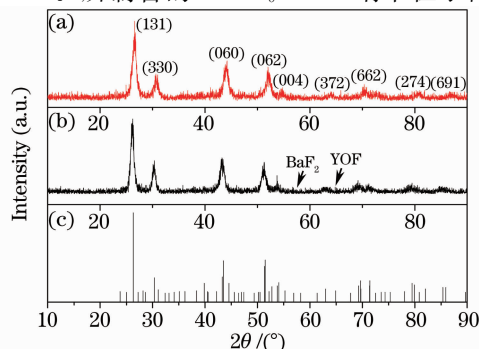


图1 BaYF₅ (a)和BaYF₅:Eu²⁺ (b)纳米微粒的XRD图与标准卡片PDF # 46-39(c)的对比

Fig. 1 (a) XRD patterns of BaYF₅ nanoparticles and (b) BaYF₅:Eu²⁺ nanoparticles compared with (c) standard card PDF # 46-39

公式^[14] $d = 0.89\lambda / (B \cos \theta)$ (λ 是 CuK_{α1} 辐射源波长, B 为半峰全宽, θ 为峰的衍射角) 计算颗粒平均尺寸为 20 nm 左右。

3.2 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米粒子的扫描电镜图

图 2 为 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米粒子的 SEM 图, 可以

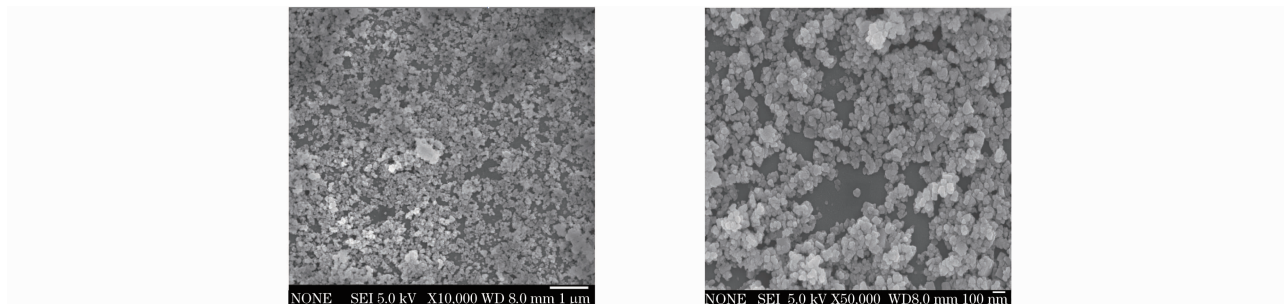


图 2 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米粒子的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of BaYF₅:Eu²⁺ nanoparticles

3.3 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米粒子的发射光谱

图 3 为 BaYF₅ 基质纳米粒子(曲线 a)和 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米粒子(曲线 b)在 263 nm 激发下的发射光谱, 曲线 b 光谱中有从 300 nm 至 410 nm 的发射带出现。由图对比可知, Eu²⁺ 已成功掺杂进入晶格成为发光中心, 并且基质 BaYF₅ 的发射光谱对 Eu²⁺ 的特征发射峰并没有造成影响。

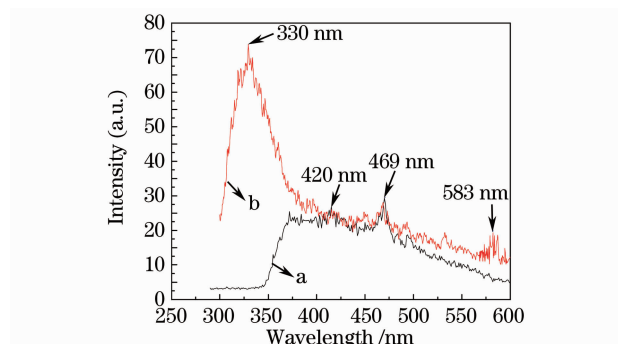


图 3 BaYF₅ 和 BaYF₅:Eu²⁺ 的发射光谱(263 nm 激发)

Fig. 3 Emission spectra of BaYF₅ and BaYF₅:Eu²⁺ ($\lambda_{ex} = 263$ nm)

对 Eu²⁺ 在复合氟化物中的格位取代问题的讨论中, 有一种观点认为: 某种杂质原子或离子能否进入基质, 实现格位取代, 决定于取代过程中的能量效应。离子晶体中能量效应的决定因素是正负原子电

负性差, 而 Eu²⁺ 总是取代与其电负性相近的离子, 并列出了大量实例加以说明^[15]。因此, 发射光谱中发射带是由于 Eu²⁺ 取代了 Ba²⁺ 格位而导致的, 其最强峰位于 330 nm, 对应于 Eu²⁺ 的 4f⁶5d¹→4f⁷ 的发射, 与传统高温固相法所制样品 378 nm 的最强发射峰相比蓝移了 48 nm。图中未见 f→f 的锐线发射^[16]。在 469 nm 处出现一个弱的发射峰, 通过与采用相同微乳液体系制备的其他纳米粒子的发射光谱图对比, 发现这一发射峰在用该微乳液体系所制备的其他纳米粒子的发射光谱图中也普遍存在, 因此初步分析认为这是由于纳米粒子表面残留的表面活性剂或其他有机相所引起的。在 583 nm 处出现的发射峰则是由于 Eu³⁺ 存在引起的。Eu³⁺ 主要是取代 Y³⁺ 的格位。于 420 nm 附近未观察到微量氧色心引起的宽带发射, 表明微乳液法合成的样品中含氧量很低。有人提出钡钇氟化物中带发射与氧存在密切关系^[16], 随着 F⁻ 离子格位的 O²⁻ 离子含量减少, Eu²⁺ 的 4f⁶5d¹ 能量重心向高能移动, 其激发与发射能量也相应增加。Eu—O 键与 Eu—F 键共价性的大小可计算为

$$P = 16(\Delta X) + 3.5(\Delta X)^{2/7[17]}, \quad (1)$$

式中 ΔX 为电负性差值, P 为离子性百分数。计算结果列于表 1。

表 1 Eu—F 键和 Eu—O 键离子性百分数

Table 1 Ionicity percentages of Eu—F bond and Eu—O bond

Ligand	Electronegativity	Electronegativity difference of Eu ²⁺	Ionic radius /pm	P /%
F ⁻	4.0	2.9	133	75.8
O ²⁻	3.5	2.4	132	58.6

由表 1 可以看出 Eu—F 键共价性小于 Eu—O 键。因此, Eu²⁺ 与 O 成键同 Eu²⁺ 与 F 成键相比, 必然造成 4f⁶5d¹ 能级重心向下产生更大移动, 表现为 Eu²⁺ 的激发与发射能量的降低。随 Eu²⁺ 周围 O²⁻ 含量的增加, 这种降低更为显著。微乳法所制得的 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米粒子的最强激发峰较传统高温固相法合成的纳米粒子的发射峰位置蓝移了 48 nm, 充分证明微乳法所制得的 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米粒子较传统固相合成的 BaYF₅:Eu²⁺ 多晶材料含氧量低。

3.4 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米粒子的激发光谱

图 4 为 BaYF₅ 基质纳米粒子(曲线 a)和 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米粒子(曲线 b)以 330 nm 作为监控波长下的激发光谱, 其中曲线 a 仅是基质噪声水平的数据, 曲线 b 中 BaYF₅:Eu²⁺ 的最大激发峰位于 263 nm; 而传统高温固相法所制样品多晶材料的最大激发峰位于 322 nm, 相比蓝移了 59 nm^[18~20]。291 nm 处出现的小峰应为 Eu³⁺ 的激发峰。产生蓝移可能是由纳米颗粒的小尺寸效应、量子尺寸效应及表面效应造成的; 由于纳米粒子组分尺寸小、表面张力大、颗粒内部发生剧烈畸变使键长变短, 键振动频率升高, 从而引起蓝移; 纳米粒子量子效应使能级间距加宽, 也会导致 f→d 跃迁激发波长蓝移^[21]。而 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米粒子中氧含量很低, 这样就使得 Eu²⁺ 的激发态与基态轨道之间的距离增大, 使发射波长变短, 进一步造成激发谱带蓝移。

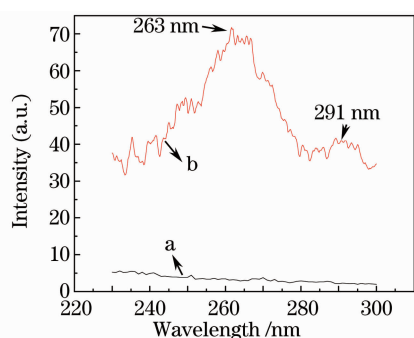


图 4 BaYF₅ 和 BaYF₅:Eu²⁺ 的激发光谱(330nm 监控)

Fig. 4 Excitation spectra of BaYF₅ and BaYF₅:Eu²⁺ ($\lambda_{em}=330\text{ nm}$)

4 结 论

采用微乳液法制备了 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米微粒, 经过 XRD 表征证明产物为单相, 利用谢乐公式计算所制备产物平均粒径在 20 nm 左右; BaYF₅:Eu²⁺ 纳米微粒的发射图谱中存在一个波长为 300~410 nm 的发射带, 其最强发射峰位于 330 nm, 对应

于 Eu²⁺ 的 4f⁶5d→4f⁷ 的发射, 与传统高温固相法所制样品 378 nm 的最强发射峰相比蓝移了 48 nm。于 420 nm 附近未观察到微量氧色心引起的宽带发射, 表明样品中含氧量很低。微乳液法制备的 BaYF₅:Eu²⁺ 纳米微粒在室温下的激发光谱最强峰位于 263 nm, 与传统高温固相法所制样品最大激发峰 322 nm 相比蓝移了 59nm。

参 考 文 献

- 1 A. H. Cooke, D. A. Jones, J. F. A. Silva *et al.*. Ferromagnetism in lithium holmium fluoride—LiHoF₄: I Magnetic measurements[J]. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1975, **8**(23): 4083~4088
- 2 A. L. Smith. New manganese-activated fluoride phosphors[J]. *J. Electro. Chem. Soc.*, 1954, **101**(4): 189~194
- 3 M. Eibschutz, H. J. Guggenheim, S. H. Wemple *et al.*. Ferroelectricity in BaM²⁺F₄[J]. *Phys. Lett. A*, 1969, **29**(7): 409~410
- 4 C. M. Bender, J. M. Burlitch, D. Barber *et al.*. Synthesis and fluorescence of neodymium-doped Ba fluoride nanoparticles[J]. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(7): 1969~1976
- 5 P. Ball, L. Garwin. Science at the atomic scale[J]. *Nature*, 1992, **355**(6363): 761~766
- 6 G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien *et al.*. Effect of CeF₃ addition on the nucleation and up-conversion luminescence in transparent oxyfluoride glass-ceramics[J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(8): 2216~2222
- 7 M. Abril, J. Méndez-Ramos, U. R. Rodríguez-Mendoza *et al.*. Optical properties of Nd³⁺ ions in oxyfluoride glasses and glass ceramics comparing different preparation methods[J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(10): 5271~5279
- 8 H. J. Guggenheim, L. F. Johnson. New fluoride compounds for efficient infrared-to-visible conversion[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1969, **15**(2): 51~52
- 9 R. A. Logan, H. G. White, W. Wiegmann. Efficient green electroluminescence in nitrogen-doped GaP p-n junctions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1968, **13**(4): 139~141
- 10 Yeju Huang, Hongpeng You, Guang Jia *et al.*. Hydrothermal synthesis, cubic structure, and luminescence properties of BaYF₅:RE (RE = Eu, Ce, Tb) nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(42): 18051~18058
- 11 Liu Yingliang, Shi Chunshan, Li Youmo. Luminescent properties of BaYF₅ activated by Eu(II) and Ce(III)[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1989, **8**(5): 26~30
刘应亮, 石春山, 李有谟. Eu~(2+)和 Ce~(3+)激活的 BaYF₅ 荧光性质[J]. *应用化学*, 1989, **8**(5): 26~30
- 12 Yan Jinghui, Zhang Ming, Lian Hongzhou *et al.*. Phase diagrams of microemulsion systems and its application to the synthesis of fluoride nanoparticles[J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2005, **26**(6): 1006~1009
闫景辉, 张 鸣, 连洪州等. 微乳液体系相图的研究及其在纳米氟化物制备中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2005, **26**(6): 1006~1009
- 13 Yanhua Song, Hongpeng You, Mei Yang *et al.*. Facile synthesis and luminescence of Sr₅(PO₄)₃Cl:Eu²⁺ nanorod bundles via a hydrothermal route [J]. *Inorg. Chem.*, 2010, **49**(4): 1674~1678
- 14 Peng Guifang, Hong Guangyan, Jia Qingxin *et al.*. IR to visible up-conversion plastic film [J]. *Chinese J. Lasers.*, 1994, **A21**(1): 36~38
彭桂芳, 洪广言, 贾庆新等. 红外变可见上转换材料薄膜[J].

- 中国激光, 1994, **A21**(1): 36~38
- 15 Xu Xurong, Su Mianzeng. Luminescence & Luminescence Material[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2004. 582
徐叙瑑, 苏勉曾. 发光学与发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 582
- 16 Jia Zhihong, Su Haiquan, Zang Chunyu *et al.*. Effects of the defects on the spectra of Eu²⁺ in complex fluoride[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2002, **23**(3): 243~246
贾志宏, 苏海全, 臧春雨等. 复合氟化物中缺陷对 Eu²⁺ 光谱的影响[J]. 发光学报, 2002, **23**(3): 243~246
- 17 Liu Yingliang, Shi Chunshan. Luminescent properties of Eu²⁺ in BaF_{2-x}YF₃ and energy from Eu²⁺ to Tb³⁺[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1994, **13**(1): 38~41
刘应亮, 石春山. Eu²⁺ 在 BaF_{2-x}YF₃ 体系中的光谱性质及其对 Tb³⁺ 的能量传递[J]. 应用化学, 1994, **13**(1): 38~41
- 18 R. Francini, U. M. Grassano, M. Tomini *et al.*. Two-photon excitation spectra of divalent europium in cubic perovskite KMgF₃ [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**(12): 7579~7584
- 19 H. J. Seo, B. K. Moon, T. Tsuboi. Investigation of 4f⁷ levels of Eu²⁺ ions in KMgF₃ crystal by two-photon excitation spectroscopy[J]. *J. Lumin.*, 2000, **87-89**: 1059~1061
- 20 T. Tsuboi, A. Scacco. Observation of absorption bands due to the 4f⁷→4f⁷ parity-forbidden transitions of Eu²⁺ ions in KMgF₃ crystals [J]. *J. Phys: Condens. Matter.*, 1998, **10**(32): 7259~7266
- 21 A. Ellens, A. Meijerink, G. Blasse. ⁶I emission and vibronic transitions of Eu²⁺ in KMgF₃ [J]. *J. Lumin.*, 1994, **59**(5): 293~301