

Eu³⁺掺杂 RE₂Sn₂O₇(RE=La, Gd, Y)纳米荧光材料的水热合成与发光性能

杨锦瑜^{1,2}, 罗林^{1,2}, 刘雪颖³, 苏玉长⁴

- (1. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550001;
2. 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵阳 550001;
3. 广西科技大学 科技处, 柳州 545006;
4. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用水热法合成 Eu³⁺掺杂的 RE₂Sn₂O₇(RE=La, Gd, Y)系列样品, 并采用 XRD、SEM、FT-IR 和荧光光谱对合成产物的晶体结构、颗粒尺寸、形貌和光学性能进行研究。结果表明: 水热合成产物为单一相烧绿石结构的 RE₂Sn₂O₇:Eu³⁺(RE=La, Gd, Y), 产物具有由一次纳米颗粒团聚而成的不规则球状形貌。激发光谱和发射光谱测试结果表明: Eu³⁺掺杂 RE₂Sn₂O₇(RE=La, Gd, Y)样品可以被紫外光有效地激发, 发射出 Eu³⁺离子特征的橙红色光。与其他样品相比, Gd₂Sn₂O₇:Eu³⁺样品具有最强的橙红色发光, 并对其原因进行了分析。

关键词: RE₂Sn₂O₇ 纳米荧光材料; 烧绿石结构; 水热合成; 光学性能

中图分类号: TB383; O611.4

文献标志码: A

Hydrothermal synthesis and optical properties of Eu³⁺ doped RE₂Sn₂O₇(RE=La, Gd, Y) nanophosphors

YANG Jin-yu^{1,2}, LUO Lin^{1,2}, LIU Xue-ying³, SU Yu-chang⁴

- (1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;
2. Guizhou Province Key Laboratory of Functional Materials Chemistry, Guiyang 550001, China;
3. Department of Science and Technology, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China;
4. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Eu³⁺ doped RE₂Sn₂O₇(RE=La, Gd, Y) nanocrystals were successfully synthesized by hydrothermal synthesis method. The crystal structure, particle size, morphology and optical properties of the as-synthesized products were investigated by XRD, SEM, FT-IR and photoluminescence spectroscopy. The results show that the as-prepared samples are of phase-pure pyrochlore structure, which displays irregular spheres shape with nanocrystals. The photoluminescence spectra of Eu³⁺ doped RE₂Sn₂O₇(RE=La, Gd, Y) nanophosphors show characteristic 4f-4f intraconfigurational transitions of Eu³⁺ under ultraviolet excitation. Furthermore, Gd₂Sn₂O₇:Eu³⁺ exhibits stronger orange-red emission intensities compared with the other samples, and the possible causes were discussed.

Key words: RE₂Sn₂O₇ nanophosphors; pyrochlore structure; hydrothermal synthesis; optical properties

稀土掺杂发光材料因其独特的光学性能而得到广泛应用^[1]。许多研究表明, 稀土掺杂发光材料的掺杂

基质对材料的发光性能有着直接影响^[1]。在诸多稀土化合物中, 烧绿石结构稀土锡酸盐(RE₂Sn₂O₇, RE=Y,

La-Lu)具有非常优秀的化学稳定性与热稳定性,特别是 La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Y^{3+} 的核外电子排布处于全空或半充满状态,从而使其特别适用作稀土离子掺杂的发光基质材料而吸引了大量研究人员的关注^[2-3]。虽然在烧绿石结构稀土锡酸盐发光材料的制备与性能方面人们进行了初步的研究。YANG 等^[3-7]也合成 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} 、 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 等微纳米晶体并对其发光性能进行探索,但是有关 Eu^{3+} 掺杂不同烧绿石结构稀土锡酸盐 ($\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{RE}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$)为基质的发光材料的合成及其发光性能的比较研究却鲜有报道。本文作者采用水热法成功合成 Eu^{3+} 掺杂烧绿石结构稀土锡酸盐 ($\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{RE}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$)纳米晶体,并对制备纳米发光材料的物相结构、形貌、红外光谱和发光性能进行比较研究。

1 实验

以分析纯的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原材料进行合成实验。制备 Eu^{3+} 掺杂 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品的具体方法如下:按 $n(\text{La}):n(\text{Eu})$ 为 97:3 的比例分别称取一定量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25 mL 去离子水中,磁力搅拌均匀;按摩尔比 $n(\text{La}+\text{Eu}):n(\text{Sn})$ 为 1:1 的比例称取一定量的 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入到混合溶液中,磁力搅拌 10 min 获得混合离子溶液;在激烈搅拌下,将混合离子溶液滴加到 40 mL 浓氨水中,然后滴加 6 mol/L NaOH 或 6 mol/L HNO_3 溶液将反应溶液的 pH 调节为 12;继续激烈搅拌 1 h 后将混合物转入 100 mL 反应釜中,用去离子水将溶液体积调节为内衬体积的 80%,并置于 180 °C 烘箱中反应 12 h;反应结束后,自然冷却至室温,离心分离收集沉淀物并用去离子水洗涤多次,然后置于 100 °C 的真干干燥箱中烘干 4 h 获得待测样品。 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品采用类似方法合成,并分别将所制备的 Eu^{3+} 掺杂 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品标记为样品 a、b 和 c。

所得样品采用 RigakuD/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相结构检测,并以 FEI Sirion 200 场发射扫描电镜(SEM)观测样品的形貌。红外光谱(FT-IR)采用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪进行检测。激发(PLE)和发射(PL)光谱采用 FL-4600 型荧光光谱仪进行分析测试,所有测试均在室温常压下进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示为所制备的 Eu^{3+} 掺杂 $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$)样品的 XRD 谱。从图 1 可以看出,所制备的样品具有类似的衍射花样。图 1 所示的样品 a、b 和 c 的衍射花样分别可以和 PDF 卡片编号为 PDF# 13-0082、PDF#88-0445 和 PDF#88-0456 的 XRD 衍射谱线相匹配,样品的衍射峰分别源自于(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440)、(622)、(444)、(800)、(662)和(840)等晶面的衍射。此外,在图 1 中未能观察到源于其他物相的衍射峰,这是因为 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 和 Eu^{3+} 的离子半径及电荷都较相近^[8],掺杂的 Eu^{3+} 离子能取代 RE^{3+} 进入晶格中,没有形成第二相,因而,在 XRD 谱中未能检测到杂质相的存在,说明所合成的样品 a、b 和 c 分别为纯相的 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 晶体。图 1 中的插图为样品 b 的 XRD 谱在 2θ 范围为 $35^\circ\sim 48^\circ$ 的局部放大图。从插图中可以清楚地观察到分别对应于(331)和(511)晶面的衍射峰,证实了所合成的样品均为立方烧绿石结构的晶体,其空间群为 $\text{Fd-}3\text{m}(227)^{[9]}$ 。

此外,从图 1 中还可以发现,虽然所合成的样品都具有烧绿石结构,但从样品 a 到样品 c 各衍射峰位置都分别向高角度发生了不同程度的移动。以(222)晶面衍射为例,样品 a、b 和 c 分别在 2θ 角度为 28.86° 、 29.46° 、 29.66° 处观察到了属于(222)晶面的最强衍射峰。其原因是构成 $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 晶体的 RE^{3+} ($\text{RE}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$)离子半径存在差异而导致^[8]。由离子半径较大的

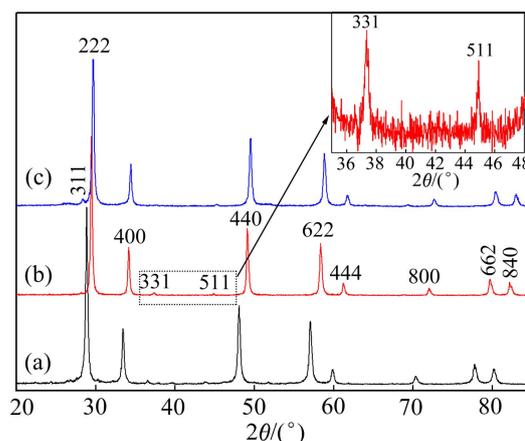


图 1 合成样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized samples: (a) $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$; Eu^{3+} ; (b) $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$; (c) $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

La^{3+} 离子组成的 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 晶体具有相对较大的晶面间距, 据 Bragg 方程可知, 具有相对较大晶面间距的晶体在相对较低角度处出现衍射峰, 从而导致在图 1 中观察到不同样品的衍射峰发生移动的现象。

2.2 SEM 分析

所合成样品的 SEM 像如图 2 所示。由图 2 可见, 所合成的样品均具有相近的不规则团聚球状形貌, 从不规则团聚球的表面都可以观察到颗粒状物的存在, 意味着所合成的样品为由尺寸为 40~60 nm 的纳米颗粒团聚而成的二次不规则纳米球, 其中, 样品 b 的一次纳米颗粒尺寸较样品 a 和样品 c 的稍大一些。

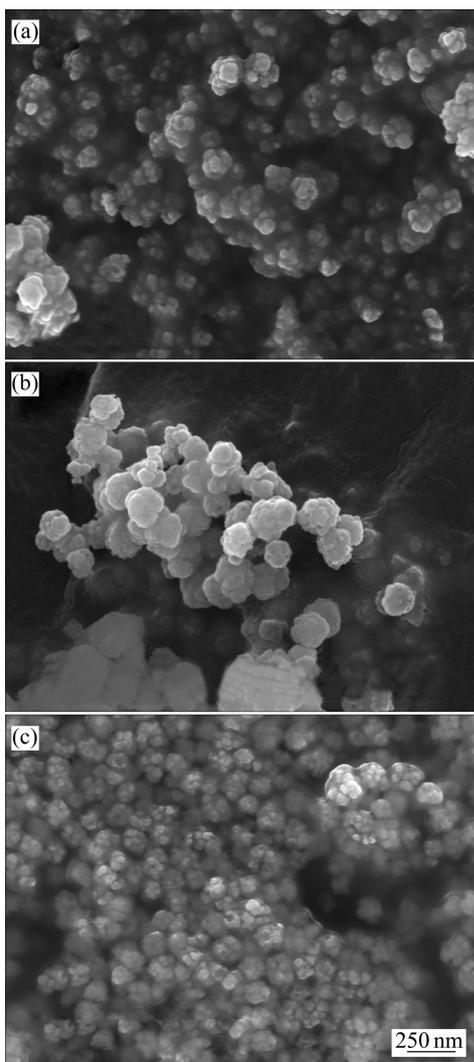


图 2 合成样品的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of as-prepared samples: (a) $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$; (c) $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

2.3 FT-IR 分析

图 3 所示为所合成样品的 FT-IR 谱。由图 3 可见, 所合成的样品 a、b、c 在低波数区均出现两个很强的

红外吸收带。对 $1000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 区间的 FT-IR 光谱进行局部放大, 如图 3 中插图所示。从图 3 中插图可以清晰地看到, 样品 a 的两个强烈的红外吸收带分别位于 593 cm^{-1} 和 420 cm^{-1} , 分别属于 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 晶格中的 Sn—O 的伸缩振动吸收带和 La—O'键的伸缩振动吸收带; b 样品和 c 样品则分别在 635 、 640 cm^{-1} 处出现晶格中的 Sn—O 的伸缩振动吸收带, 同时分别在 435 、 443 cm^{-1} 处的红外吸收带则分别属于 Gd—O'键和 Y—O'键的伸缩振动吸收带, 与文献[5, 10]报道相似。从图 3 还可以知道, 除了上述的两个强烈的红外吸收带之外, 所合成的样品均在 3434 和 1634 cm^{-1} 附近观察到了属于 H_2O 的特征红外吸收带; 在 2926 、 2853 、 2360 和 2331 cm^{-1} 等处附近还观察到来自于 CO_2 的特征红外吸收峰; 此外, 在 1383 、 1067 和 889 cm^{-1} 等处附近观察到了属于 CO_3^{2-} 基团的反对称振动峰、对称振动峰和面外振动峰^[11]。有意思的是, 样品 b 的红外吸收带中源自 CO_2 的特征吸收峰强度明显大于样品 a 和样品 c 的, 而属于 H_2O 和 CO_3^{2-} 的红外吸收带强度则又显著弱于样品 a 和 c 的, 如图 3 中曲线 2 所示。FT-IR 谱图意味着样品 b 表面吸附的 H_2O 少于其它两个样品, 这可能与样品 b 具有相对较大的颗粒尺寸有关(见图 2)。

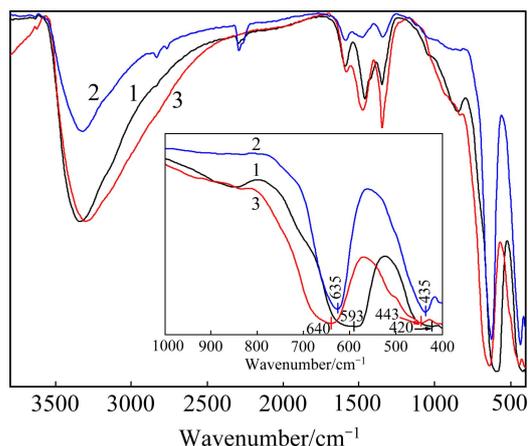


图 3 合成样品的 FT-IR 谱

Fig. 3 FT-IR spectra of as-prepared samples: 1— $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$; 2— $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$; 3— $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

2.4 PLE 和 PL 分析

图 4 所示为合成的 Eu^{3+} 掺杂样品在 588 nm 监测下的激发光谱图。由图 4 可见, 样品 a、b 和 c 的激发光谱带除了在少部分区域($304\sim 318\text{ nm}$)以及相对强度上存在差异之外, 其他激发带的组成基本相似。所合成样品的激发光谱都是由一个相对强度较强的宽带激发峰($230\sim 300\text{ nm}$)和一系列强度相对较弱的锐线谱峰($300\sim 550\text{ nm}$)组成。中心位于 275 nm 附近的宽带激发

峰属于电荷由 O^{2-} 离子的 2p 轨道迁移到 Eu^{3+} 离子的 4f 轨道而形成的电荷迁移带(CTB)。在 320、362、381、393、414、464 和 526 nm 波长附近出现的尖锐激发峰则来自于 Eu^{3+} 的 f-f 壳层电子的直接激发, 分别属于 Eu^{3+} 离子的基态 ${}^7\text{F}_0$ 到 ${}^5\text{H}_3$ 、 ${}^5\text{D}_4$ 、 ${}^5\text{G}_4$ 、 ${}^5\text{L}_6$ 、 ${}^5\text{D}_3$ 、 ${}^5\text{D}_2$ 和 ${}^5\text{D}_1$ 等激发态的电子跃迁^[12]。除此之外, 图 4 中的样品 b 在 308 nm 和 314 nm 处还观察到两个尖锐的激发峰, 而在样品 a 和 c 中则没有相似的激发峰出现。位于 308 nm 和 314 nm 处的激发峰分别属于 Gd^{3+} 离子的 ${}^8\text{S}_{7/2}$ 态到 ${}^6\text{P}_{5/2}$ 和 ${}^6\text{P}_{7/2}$ 激发态间的电子跃迁^[4]。在监测属于 Eu^{3+} 特征发射的 588 nm 波长所得到的激发光谱中观察到源自于 Gd^{3+} 离子的激发带, 意味着在 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 体系中 Gd^{3+} 可以直接将吸收的能量传递给发光中心 Eu^{3+} 离子。由图 4 还可知, 电荷迁移带的强度远大于其他激发带的强度, 表明 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品可以被波长为 275 nm 附近的紫外光有效地激发, 并且可以预期电荷迁移跃迁带的强度在很大程度上决定了发射光谱的强度。

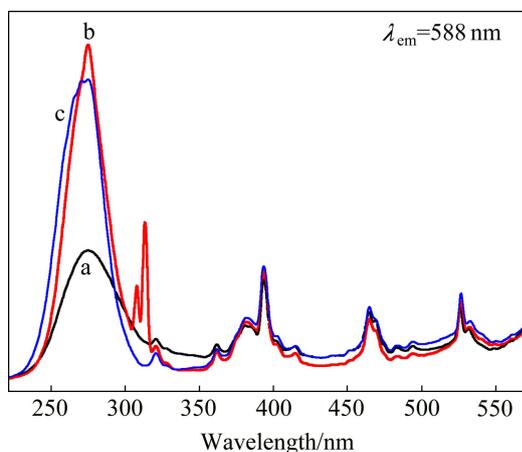


图 4 合成样品的激发光谱图

Fig. 4 Excitation spectra of as-prepared samples: (a) $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$; (c) $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

图 5 所示为 Eu^{3+} 掺杂 $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品在 275 nm 波长紫外光激发下的发射光谱。由图 5 可知, 在 275 nm 光的激发下, Eu^{3+} 掺杂样品的发射光谱由相近的发射峰簇构成。以 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品为例, 如图 5 中曲线 3 所示, 在 578、589、599、614、631 和 645 nm 等波长处观察到明显的线状发射谱峰, 分别对应于 Eu^{3+} 的 4f^6 壳层电子的特征跃迁发射峰: ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_0$ (578)、 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ (589, 599)、 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ (614, 631) 和 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_3$ (645)。在 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品的发射光谱中, 属于 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 磁偶极电子跃迁带的 589 nm 处发射峰具有最强的发光强度, 意味着 Eu^{3+} 离子进入了 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 晶格中的具有反演对称性的位置^[10]; 同时, 属于 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 的发射峰在

晶体场的影响下分裂为两个峰, 也从另外一个方面证实 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 晶体中 Eu^{3+} 主要位于具有 D_{3d} 反演对称性的位置, 与文献报道相一致^[13]。在 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品的发射光谱中观察到了类似的现象(见图 5 中曲线 1 和 2)。

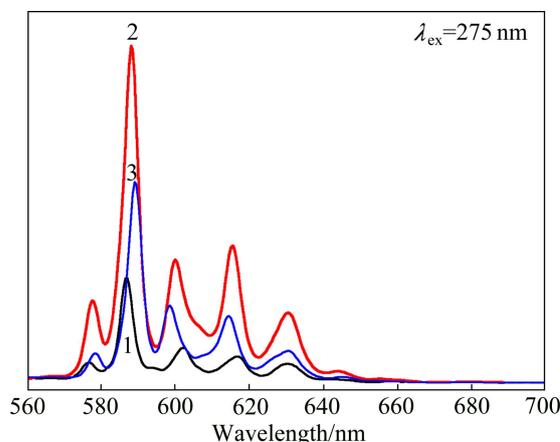


图 5 合成样品的发射光谱图

Fig. 5 Emission spectra of as-prepared samples: 1— $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$; 2— $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$; 3— $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

由图 5 还可以知道, 虽然 Eu^{3+} 掺杂不同荧光基质样品的发射光谱形状相近, 但是各发射谱峰的位置却存在一定的差异, 特别是属于 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 跃迁带的两个发射峰的峰位置存在较明显的区别, 如表 1 所列。

表 1 Eu^{3+} 掺杂 $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (RE=La, Gd, Y) 纳米晶体发射光谱中 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 跃迁发射峰分裂参数

Table 1 Splitting parameters of ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ transition of Eu^{3+} in $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (RE=La, Gd, Y) nanocrystals.

Compound	Wavelength/nm		$\Delta E/\text{eV}$
	Peak 1	Peak 2	
$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$	587	602	5.26×10^{-2}
$\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$	588	600	4.22×10^{-2}
$\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$	589	599	3.86×10^{-2}

一般认为在氧化物晶体中, Eu^{3+} 离子的磁偶极跃迁(${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$)发射峰受晶体场的影响通常发生峰分裂, 其劈裂能差与晶体中 $\text{Eu}-\text{O}$ 键的共价性密切相关^[13]。在 Eu^{3+} 掺杂 $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 晶体中, 少量 Eu^{3+} 以取代 RE^{3+} 的方式进入 $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (RE=La, Gd, Y) 晶格时形成 $\text{Eu}-\text{O}-\text{RE}$ 键。由于 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Y^{3+} 的离子半径分别为 0.106、0.0938、0.092 和 0.090 nm^[8], 而 La、Gd、Eu、Y 和 O 原子的鲍林电负性则分别为 1.10、1.20、1.20、1.22 和 3.44^[14], 离子半径和鲍林电负性的差异使得 $\text{Eu}-\text{O}-\text{La}$ 键中的 $\text{Eu}-\text{O}$ 键的共价性比 $\text{Eu}-$

O—Y键中Eu—O键的共价性要大,因此,在 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 晶体中观察到了 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0$ — ${}^7\text{F}_1$ 跃迁的两个劈裂发射峰具有相对较大的能量差,而在 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 晶体中相应的两个 ${}^5\text{D}_0$ — ${}^7\text{F}_1$ 跃迁劈裂发射峰具有相对较小的能量差,实验结果与文献报道相一致^[13]。

从图5还可以清楚地看出,不同样品中各发射峰簇间的相对强度存在着较大的差异。以属于 ${}^5\text{D}_0$ — ${}^7\text{F}_1$ 跃迁的最强发射峰为例, $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 、 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 和 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 样品的相应发射峰相对强度比例为1:9:3.2。之所以观察到发光强度间存在明显差异的现象可能是3个方面因素所导致。首先, $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 和 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 样品具有比 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 样品更强的由 O^{2-} 离子到 Eu^{3+} 离子的电荷迁移能力,从图4可知, $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 和 $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 样品的电荷迁移带强度显著高于 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} ;与此同时, $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 晶体中的 Gd^{3+} 离子还可以将吸收光的能量直接传递给 Eu^{3+} 离子发光,从而使得 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 样品的发射峰相对强度最强。其次, $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 样品具有相对较大的颗粒尺寸(见图2)也可能是其具有相对较强的发射光强度的原因之一。具有较大的颗粒尺寸使得晶体表面缺陷相对较少,而表面缺陷会以交叉弛豫或者猝灭的方式消耗激发能,从而使得表面缺陷少的样品具有相对较高的发光强度。最后,样品表面吸附的 H_2O 的量也影响着样品的发射光强度。众所周知的是,以RE/Sn—OH链接方式吸附在样品表面的 H_2O 可通过OH基团的振动以非辐射的方式湮灭 Eu^{3+} 的激发态^[15],从而降低样品的发射光强度。图3所示的红外光谱图也证实了相对于其他样品, $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 样品表面吸附的 H_2O 的量最少。

3 结论

1) 采用水热法合成了 Eu^{3+} 掺杂 $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (RE=La, Gd, Y)样品,并研究了其发光性能。

2) 水热合成的样品为纯相烧绿石结构的 $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} (RE=La, Gd, Y),样品具有由一次纳米颗粒团聚而成的不规则球状形貌。

3) Eu^{3+} 掺杂 $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (RE=La, Gd, Y)样品可以被紫外光有效激发,发射出 Eu^{3+} 离子特征的橙红色光,其中 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} 样品具有最强的橙红色发光强度,是一种潜在的照明和显示领域使用的红色发光材料。

REFERENCES

[1] BINNEMANS K. Lanthanide-based luminescent hybrid

materials[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(9): 4283–4374.

- [2] CHEN Zhong-jun, CHEN Tai-hong. First-principles calculation of structural and electronic properties of pyrochlore $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [J]. Chinese Physics B, 2012, 21(2): 027103.
- [3] YANG Jin-yu, SU Yu-chang, LI Hai-bin, LIU Xue-ying, CHEN Zhuo. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of Ce^{3+} and Tb^{3+} doped $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanocrystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(31): 8008–8012.
- [4] YANG Jin-yu, SU Yu-chang, CHEN Zhuo, LIU Xue-ying. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} phosphors[J]. Advanced Materials Research, 2011, 239: 2851–2854.
- [5] YANG Jin-yu, SU Yu-chang, LIU Xue-ying. Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties of $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} micro-octahedra[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(3): 535–543.
- [6] YANG Jin-yu, SU Yu-chang. Novel 3D octahedral $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} microcrystals: hydrothermal synthesis and photoluminescence properties[J]. Materials Letters, 2010, 64(3): 313–316.
- [7] YANG Jin-yu, SU Yu-chang, LI Li-jian. Novel tube-like $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: Tb^{3+} crystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties[J]. Chemistry Letters, 2010, 39(3): 182–183.
- [8] LIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics[M]. 87th ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2007.
- [9] REYNOLDS E, BLANCHARD P E R., ZHOU Qing-di, KENNEDY B J, ZHANG Zhao-ming, JANG Ling-Yun. Structural and spectroscopic studies of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$: Disordered fluorite versus pyrochlore structure[J]. Physical Review B, 2012, 85(13): 132101.
- [10] FU Zuo-ling, GONG Wang-da, LI Huai-yong, WU Qi, LI Wen-hao, YANG H K, JEONG J H. Synthesis and spectral properties of nanocrystalline Eu^{3+} -doped pyrochlore oxide $\text{M}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (M=Gd and Y)[J]. Current Applied Physics, 2011, 11(3): 933–938.
- [11] ZHANG Ming, MOXON T. In situ infrared spectroscopic studies of OH, H_2O and CO_2 in moganite at high temperatures[J]. European Journal of Mineralogy, 2012, 24(1): 123–131.
- [12] PAVITRA E, RAJU G, SEETA R, KO Y H, YU J S. A novel strategy for controllable emissions from Eu^{3+} or Sm^{3+} ions co-doped SrY_2O_4 : Tb^{3+} phosphors[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(32): 11296–11307.
- [13] SRIVASTAVA A M. Chemical bonding and crystal field splitting of the Eu^{3+} ${}^7\text{F}_1$ level in the pyrochlores $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Ln=La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, Lu³⁺; B=Sn⁴⁺, Ti⁴⁺)[J]. Optical Materials, 2009, 31(6): 881–885.
- [14] SPEIGHT J G. Lange's handbook of chemistry[M]. New York: McGraw-Hill, 2005.
- [15] JUNG D R, KIM J M, NAHM C W, CHOI H S, NAM S H, PARK B W. Review paper: Semiconductor nanoparticles with surface passivation and surface plasmon[J]. Electronic Materials Letters, 2011, 7(3): 185–194.

(编辑 李艳红)