

纳米 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 局域结构的 EXAFS 研究*

刘淼¹ 戚泽明² 施朝淑^{1,2;1)} 徐美¹ 张慰萍¹ 刘涛³ 谢亚宁³

1 (中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

2 (中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

3 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 利用 EXAFS 对燃烧法制备的不同粒径的纳米 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (10%) 进行了研究. 结果显示, 随着纳米颗粒尺寸的减小, 第一壳层 (Lu-O 和 Eu-O) 的配位数、配位距离、无序度都呈现增大的趋势, 其配位距离与颗粒直径倒数呈线性关系, 证实该材料中有纳米晶粒核和非晶的颗粒表面两种不同的局域结构成分. 在小颗粒尺寸下, 非晶态成分占主要部分, 显著地影响其发光等物理性质.

关键词 EXAFS 纳米晶 配位数 配位距离

1 引言

因为纳米材料尺寸介于原子团簇和宏观物质之间, 具有许多新奇的性质, 近年来在应用和基础研究方面都引起了人们的广泛兴趣^[1]. 纳米微晶伴随着粒径的减小会出现构形、光学和电学性质的改变. 对于掺杂纳米发光材料, 尺寸减小会引起发光光谱、寿命等变化^[2]. 由于发光中心的发光行为通常与其所处的局域结构有关, 因此研究此类材料中的发光性质与结构的关系是一个颇有意义的课题. Y.L.Soo 等研究了纳米 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ ^[3] 及纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 的局域结构^[4], Zheng-Gui Wei 等报道了纳米 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 中 Eu^{3+} 发光性质、局域结构与纳米材料尺寸的关系^[5], 戚泽明等研究了纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ^[6]、 $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ ^[7] 的局域结构. 研究结果表明: 当纳米材料尺寸减小时材料结构和发光中心所处的局域环境发生变化, 结果导致发光性质的改变.

Lu_2O_3 因其高密度 ($9.4\text{g}/\text{cm}^3$)、高熔点 (2450°C)、高热导、低热膨胀系数 ($4\times 10^{-7}\text{K}^{-1}$) 和低声子能量等性质, 已被人们选取为一种理想的闪烁体基质材料^[8]. 目前, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Re}$ 透明^[8] 和半透明^[9, 10] 陶瓷的发展进一步揭示出此材料广阔的应用前景和巨大的商业价值, 因此更加引起了人们对它的关注. 纳米 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Re}$ 材料作为优越的透明陶瓷前驱物,

它的制备^[11, 12]、性质^[13]、发光机理^[14-16] 已成为人们近期研究的热点. 它的结构表征对于深入研究结构与发光性质的关系, 理解发光机理, 提高发光性能具有重要意义.

本文主要利用扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS)^[17] 技术对由燃烧法制备的纳米 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 颗粒进行研究, 以获得其局域结构信息.

2 实验

不同尺寸的纳米 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 颗粒采用燃烧法合成. 反应物为 Lu_2O_3 (4N), Eu_2O_3 (4N), 硝酸 (HNO_3 , AR) 和甘氨酸 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, AR). 先分别将 Lu_2O_3 和 Eu_2O_3 按比例溶于硝酸, 甘氨酸溶于去离子水, 得到的相应溶液按比例混合并充分搅拌后得到反应前驱溶液. 加热反应前驱溶液, 直至水分快要蒸干时发生剧烈燃烧, 体系温度迅速升高, 反应物烧成纳米 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. 其粒径决定于甘氨酸与硝酸的比例 (G/N).

EXAFS 实验在北京同步辐射实验室 (BSRF) 的 1W1B 光束线 XAFS 实验站上进行. 储存环能量为 2.2GeV, 束流强度为 40-90mA. X 光能量通过 Si(111) 双晶单色器选出. 不同粒径样品的 Lu-L₃ 边的吸收谱用透射方式测得, Eu-L₃ 边的吸收谱用荧光方式测得. 所有测量均在室温下进行.

* 国家自然科学基金重点课题与国家自然科学基金光电材料重大研究计划(50332050, 90201019)资助

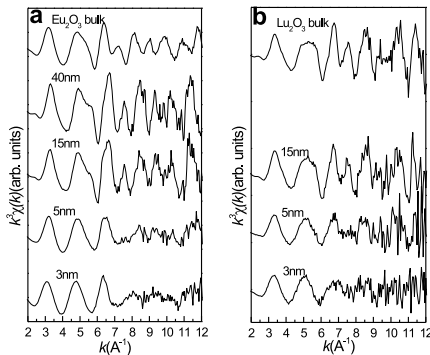
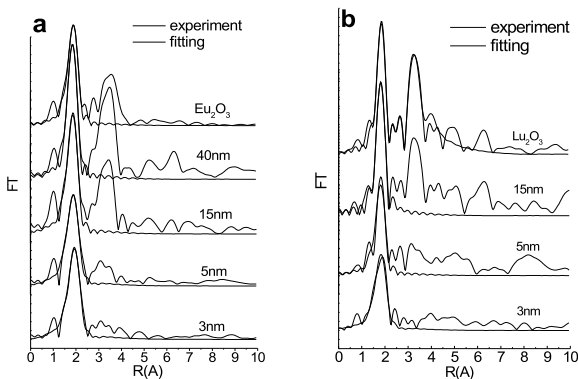
1) E-mail: shics@ustc.edu.cn

表 1 纳米 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 样品的 EXAFS 拟合结果

样品	键种类	配位数	配位距离(\AA)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	键种类	配位数	配位距离(\AA)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$
Eu_2O_3 (标样)	Eu-O	6(fixed)	2.37 ± 0.01	0.0068	—	—	—	—
Lu_2O_3 (标样)	Lu-O	6(fixed)	2.23 ± 0.01	0.0033	—	—	—	—
40nm $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (10%)	Eu-O	7.0 ± 0.7	2.31 ± 0.01	0.0082	—	—	—	—
15nm $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (10%)	Eu-O	7.9 ± 1.2	2.33 ± 0.02	0.0108	Lu-O	6.1 ± 0.6	2.22 ± 0.01	0.0034
5nm $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (10%)	Eu-O	8.2 ± 0.8	2.37 ± 0.01	0.0144	Lu-O	6.7 ± 0.8	2.24 ± 0.01	0.0073
3nm $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (10%)	Eu-O	8.5 ± 0.6	2.42 ± 0.01	0.0151	Lu-O	8.5 ± 0.9	2.27 ± 0.01	0.0131

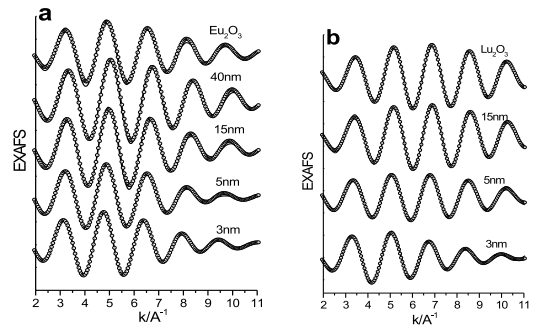
3 数据分析

首先测得纳米 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (10%) 样品及 Lu_2O_3 , Eu_2O_3 标样相应的 Lu-L₃ 边和 Eu-L₃ 边的吸收谱 $\chi(E)$. EXAFS 实验数据分析使用 UWXA3.0 软件包^[18, 19]. 将 $\chi(E)$ 经过吸收边前、边后的背底扣除、归一化并转换至波矢 k 空间为 $\chi(k)$, 对其乘以 k^3 的权重而得 EXAFS 函数, 即 $k^3\chi(k)$, 如图 1 所示. 结果表明: 不同粒径样品的 $k^3\chi(k)$ 函数强度和频率明显不同, 意味着它们具有不同的局域结构. 这在 Fourier 变换后得到的径向结构函数中更加明显(图 2). 为了获得定量结果, 在 k 空间对第一壳层进行拟合. 理论散射振幅和相移由 FEFF^[20] 程序计算, 散射振幅 S_0 通过拟合标样得到. 拟合结果显示于图 2, 图 3 和表 1 中.

图 1 EXAFS $k^3\chi(k)$ 信号(a) Eu-L₃ 边; (b) Lu-L₃ 边.图 2 R 空间的实验值与拟合值
(a) Eu-L₃ 边; (b) Lu-L₃ 边.

4 结果与讨论

由图 2 可见, 在 R 空间位于 2\AA 左右的峰(未进行相移修正)对应于最近邻配位壳层结构(Eu-O 和 Lu-O 配位层), 大于 2\AA 的峰对应于更远壳层及多重散射的贡献. 晶态体系的径向结构函数中更远壳层的峰非常明显, 而对于非晶态体系更远壳层对应的峰通常很弱. 从 2(a) 和 2(b) 图中可以看到更远壳层峰强度随着样品粒径的减小而变弱直至不明显. 这说明 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (10%) 粒径从 40nm 至 3nm 的变化过程中, 样品经历着由晶态到非晶态的转变.

图 3 最近邻壳层 k 空间的实验值(实线)与拟合值(点)(a) Eu-L₃ 边; (b) Lu-L₃ 边.

从表 1 中的拟合结果可见, 随着样品颗粒尺寸的减小, Eu-O 和 Lu-O 配位层的配位数增大, 配位距离增加, 无序度变大. 这与纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ ^[4], $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ^[6], $\text{ZrO}_2:\text{Y}$ ^[7] 的结果一致. 这引发我们猜想纳米 Lu_2O_3 中存在两种不同的结构成分: (1) 长程有序的纳米晶粒核; (2) 非晶的颗粒表面. EXAFS 得到的结果是体系整体的平均效应, 因此与长程有序纳米晶核和表面非晶态的比例有关. 当纳米颗粒尺寸减小时, 表面态增多, 体系的局域结构发生转变. 即局域结构的变化与比表面积有一定关系. 拟合表明表面非晶态为一种配位数和配位距离都较大的状态, 与晶态核完全不同. 假设: 与表面原子态对应的局域结构常数为 A 、数目为 N , 与晶粒核对应的局域结构常数为 B 、数目为 n ,

则总的结构常数

$$C = (AN + Bn)/(N + n) = [(A - B)N/(N + n)] + B,$$

即 $C \propto N/(N + n)$. 假设纳米材料为球形, 则 $N/(N + n) \propto$ 表面积/体积 $\propto 1/D$, D 为粒子直径. 可以得出 C 与 $1/D$ 为线性关系, C 可以是配位数或配位距离. 由于 EXAFS 实验中配位数误差相对较大, 而配位距离的测量较精确 (误差在 1% 以内), 因此我们以 Eu-O 和 Lu-O 的配位距离分别对 $1/D$ 作图, 得到图 4(a) 和 4(b). 可见, 配位距离与 $1/D$ 的确符合线性关系. 从而证实了我们的猜想.

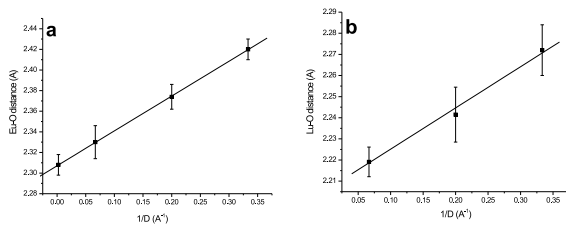


图 4 最近邻配位距离与样品粒径倒数 ($1/D$) 的关系图
(a) Eu-O; (b) Lu-O.

徐美^[12]等用 HREM 和电子衍射对此材料进行了表征, 系列纳米 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (10%) 样品通过 XRD, HREM 和电子衍射表征, 表明样品为立方 Lu_2O_3 结

构, 粒径尺寸分别为 40nm, 15nm, 5nm 和 3nm. XRD 中未发现 Eu_2O_3 的相, 说明 Eu 的掺杂已经进入晶格. 从 XRD 和电子衍射的结果也推测在材料中可能存在两种不同的结构成分. 本文则通过 EXAFS 技术对局域结构信息进行分析, 得出了定量的证实.

非晶态结构中 Eu^{3+} 处于 8 或者更高配位的局域结构中, 这会影响其发光行为, 这些在文献^[12]中已有报道. 关于此材料尺寸对其性质的影响和机理还在进一步研究中.

5 结论

本文用 EXAFS 对纳米 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (10%) 系列样品的局域结构进行了研究. 结果表明伴随着颗粒尺寸的减小 Eu-O、Lu-O 的配位数变大, 配位距离变长, 无序度增高. 表明材料从晶态到非晶态的转变. 配位距离与粒径倒数的线性关系, 证实了小颗粒尺寸样品中有两种不同的局域结构成分: (1) 长程有序的纳米晶颗粒; (2) 非晶的颗粒表面. 材料的物理性质受其结构的影响, 进一步的研究尚在继续中.

感谢北京高能物理所同步辐射实验室的 XAFS 站的支持.

参考文献 (References)

- Burda C, CHEN X B, Narayanan R et al. Chem. Rev., 2005, **105**(4): 1025—1102
- Bhargava R N. J. Lumin, 1996, **70**: 85
- Soo Y L, MING Z H, HUANG S W et al. Phys. Rev., 1994, **B50**(11): 7602—7607
- Soo Y L, HUANG S W, MING Z H et al. J. Appl. Phys., 1998, **83**(10): 5404—5409
- WEI Z G, SUN L D, JIANG X C et al. Chem. Mater, 2003, **15**(15): 3011—3017
- QI Z M, SHI C S, ZHANG W W et al. Appl. Phys. Lett., 2002, **81**(15): 2857—2859
- QI Z M, SHI C S, WEI Y G et al. J. Phys.: Condens. Matter, 2001, **13**(50): 11503—11509
- Nagarkar V V, Tipnis S V, Miller S R et al. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2003, **50**(3): 297—300
- Zych E, Hreniak D, Strek W. Journal of Alloys and Compounds, 2002, **341**(1-2): 385—390
- Zych E, Trojan-Piegza J, Dorenbos P. Radiation Measurements, 2004, **38**(4-6): 471—474
- ZHANG K, Pradhan A K, Loutts G B et al. J. Mater. Res., 2004, **19**(9): 2714—2718
- XU M, ZHANG W P, DONG N et al. Journal of Solid State Chemistry, 2005, **178**(2): 477—482
- Polizzi S, Bucella S, Speghini A et al. Chem. Mater, 2004, **16**(7): 1330—1335
- Zych E. J. Phys.: Condens. Matter, 2002, **14**(22): 5637—5650
- Zych E, Meijerink A, Donega C D et al. J. Phys.: Condens. Matter, 2003, **15**(29): 5145—5155
- Concas G, Spano G, Zych E et al. J. Phys.: Condens. Matter, 2005, **17**(17): 2597—2604
- Rehr J J, Albers R C. Rev. Mod. Phys., 2000, **72**(3): 621—654
- Stern E A, Newville M, Ravel B et al. Physica, 1995, **B209**(1-4): 117—120
- Rehr J J, Deleon J M, Zabinsky S I et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, **113**(14): 5135—5140
- Zabinsky S I, Rehr J J, Ankudinov A et al. Physical Review, 1995, **B52**(4): 2995—3009

EXAFS Study the Local Structure of Nanocrystalline $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ *

LIU Miao¹ QI Ze-Ming² SHI Chao-Shu^{1,2;1)} XU Mei¹
ZHANG Wei-Ping¹ LIU Tao³ XIE Ya-Ning³

1 (Department of Physics, USTC, Hefei 230026, China)

2 (National Synchrotron Radiation Laboratory, USTC, Hefei 230029, China)

3 (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100049, China)

Abstract A series of nanocrystalline $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}(10\%)$ with different sizes was studied by EXAFS. The result shows that the first coordination shells Lu-O and Eu-O have bigger coordination number and longer coordination distance with the size decreasing. The linear relation between nearest coordination distance and reciprocal value of particle diameter suggests that the system have two kinds of local structure state. One of them is noncrystal structure, which has big coordination number and long coordination distance comparing with the crystal situation. The component of noncrystal phase increases with the decreasing size and causes abnormal physical behavior such as novel luminescence property.

Key words EXAFS, nanocrystal, coordination number, coordination distance

*Supported by National Natural Science Foundation of China (50332050, 90201019)

1) E-mail: shics@ustc.edu.cn