

# 纳米 $X_1-Y_2SiO_5:Eu$ 的制备与格位选择 激发下的光致发光研究<sup>\*</sup>

尹 民<sup>1)</sup> 楼立人<sup>2)</sup> 张慰萍<sup>1)</sup> 夏上达<sup>1)</sup>

1) (中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

2) (中国科学院长春物理研究所激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

J. C. KRUPA

(法国国家科研中心 Orsay 核物理研究所)

(1997 年 10 月 27 日收到; 1997 年 12 月 8 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法制备了纳米微晶  $X_1-Y_2SiO_5:Eu$ , 研究了室温和 15 K 下的光致发光特性. 透射电子显微镜的测量结果表明, 样品的平均粒径为 50 nm. 通过低温下的格位选择激发, 分别得到  $X_1-Y_2SiO_5:Eu$  中两种格位的  $Eu^{3+}$  离子各自的光致发光光谱, 确定了谱峰位置. 在格位选择激发下, 两种格位的发光衰减均呈很好的单指数关系,  $^5D_0$  能级的寿命分别为 3.00 和 2.18 ms.

PACC: 7855

## 1 引 言

硅酸盐材料具有良好的化学稳定性和热稳定性, 是很好的发光基质和激光基质<sup>[1]</sup>.  $Y_2SiO_5:Tb$  是最好的绿色阴极射线发光材料之一<sup>[2]</sup>,  $Y_2SiO_5:Ce$  是蓝色超短余辉材料, 广泛用于彩电飞点扫描装置和投影电视等<sup>[3]</sup>.  $Y_2SiO_5:Eu$  则在 CTDOM (coherent time-domain optical memory) 方面有很好的应用前景<sup>[4]</sup>.

$Y_2SiO_5:Eu$  传统的制备方法是采用高温固相反应合成法: 将各种原料按配比充分混合并研磨均匀后, 在高温下多次长时间灼烧而成. 随着合成温度的不同,  $Y_2SiO_5$  可以有两种不同的晶体结构, 即  $X_1$  型和  $X_2$  型, 空间群分别为  $P2_1/c$  和  $B2/b$ <sup>[5,6]</sup>. 在这两种结构中,  $Y^{3+}$  离子占据两种不同的格位, 它们的对称性都是  $C_1$ , 但两种结构中  $Y^{3+}$  离子与氧的配位数不同. 在  $X_1$  型中, 与氧的配位数分别为 7 和 9, 而在  $X_2$  型中, 与氧的配位数则为 6 和 7<sup>[7]</sup>. 因此, 在  $Y_2SiO_5:Eu$  中,  $Eu$  也占据两种不同的格位, 形成两种发光中心.

$X_1$  相的  $Y_2SiO_5:Eu$  与  $X_2$  相的  $Y_2SiO_5:Eu$  相比, 有两个突出优点: 一是制备温度低, 比  $X_2$  相的制备温度要低 250 °C<sup>[5,6]</sup>, 这对对发光材料的实际应用十分重要; 二是在阴极

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 19674052)和国家教育委员会留学回国人员科学研究启动基金及中国科学院留学经费择优支持基金资助的课题.

射线激发下,具有较高的发光效率<sup>[8]</sup>.

关于  $X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$  的发光特性,人们已经进行了一些研究<sup>[8-11]</sup>,但关于  $X_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ ,文献报道很少,原因之一就是传统的固相反应制备方法很难得到纯的  $X_1$  相,往往是  $X_1$  和  $X_2$  的混相.溶胶-凝胶法与固相反应合成法相比,具有产物的均匀性好、纯度高、合成温度低等明显的优点.本文采用溶胶-凝胶法,制备了平均粒径为 50 nm 的  $X_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ .通过低温下的格位选择激发,研究了两种格位的光致发光光谱和发光衰减曲线,详细给出了各发光峰的波长值和能级寿命.

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

将  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  按配比混合后溶于稀硝酸中,再与适量正硅酸乙脂的乙醇溶液混合,调节 pH 值至一定值,加热搅拌几分钟后放置在约 70 ℃ 的水浴中,成胶后取出,室温放置一定时间陈化,再放入烘箱中(温度约为 70—80 ℃)长时间(48 h)加热,去除乙醇和水分,然后把干凝胶研磨成粉,于 1100 ℃ 下烧结 3h.

### 2.2 性能测试

晶体结构用“D/Max-rA”转靶 X 射线衍射仪(Cu 靶, 40 kV, 100 mA)测定.粒径用日立“H-800”透射电子显微镜(200 kV, 分辨率为 0.2 nm)测定.样品先经无水乙醇超声分散.激发光谱用由计算机控制的“Varian 300”分光光度计测定.光致发光的测试分别在室温和 15 K 下进行.激发光源为低压汞灯和倍频的 YAG:Nd(20 W Quantel)抽运的染料激光器,样品的发光经“Jobin-Yvon HR-1000”单色仪分光,“Hamamatsu R374”光电倍增管接收,然后输出到“Stanford SR-510”锁相放大器.整个系统由计算机控制.发光衰减曲线由配有计算机的“Lecroy model 9350M”示波器(500 MHz)测定.

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相和粒径

制备的  $X_1\text{-Y}_{2-x}\text{SiO}_5\text{:Eu}_x$  ( $x=0.01$ )样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示.谱图的  $d$  值和强度分布与 JCPDS(joint committee on powder diffraction standards)41-4<sup>[5]</sup>数据符合,说明合成的  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$  是  $X_1$  型的,记为  $X_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ .这一材料为单斜晶系,晶格常数为  $a=0.9012(8)$  nm,  $b=0.6979(6)$  nm,  $c=0.6630(6)$  nm.

透射电子显微镜的测量结果表明,样品的颗粒均匀,平均粒径为 50 nm.

### 3.2 激发光谱

$X_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$  室温下的激发光谱示于图 2.在 350—550 nm 范围,有很多锐吸收线.

200—350 nm 之间有一个非常强且宽的吸收带.此外,210 nm 处还有一个吸收肩.锐激发峰来源于 4f-4f 组态内的吸收跃迁,这些跃迁的初态均为  $^7F_{0,1}(Eu^{3+})$  离子的基态为  $^7F_0$ ,室温下由于热激发,  $^7F_1$  能级上也有粒子布居),末态各不相同,如图 2 所示.峰值位于 241.6 nm 的宽吸收带是从基态到电荷迁移态(CTS)的跃迁,这种 CTS 是由于  $Eu^{3+}$  离子和  $O^{2-}$  离子之间的相互作用形成.210 nm 处的吸收肩来自于基质吸收(HA),样品的 VUV 光谱证实了这一解释.

图 2 表明,在 4f-4f 组态内的跃迁中,最强的谱线是电偶极跃迁  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ,而磁偶极跃迁  $^7F_1 \rightarrow ^5D_2$  和  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  相对较弱,这与样品的单斜对称性一致.图 2 还表明,用发射波长为 254 nm 的低压汞灯激发到样品的 CTS 将是一个非常有效的激发过程.

### 3.3 光致发光光谱

$X_1-Y_2SiO_5:Eu$  在 UV 和染料激光激发下,发射出相当强的橙-红色荧光.254 nm 汞灯激发下的发射光谱由 5 组谱线组成(图 3),分别相应于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$  的跃迁.由于  $Eu^{3+}$  格位没有反演对称性,因此  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$  电偶极跃迁(分别位于 620 和 700 nm)较强,其中最强的谱线位于 614.7 nm.磁相互作用引起的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  跃迁(约为 590 nm)也相当强,其强度略小于前者,主峰位于 587.4 nm.  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  的跃迁也有相当的强度,这是  $^7F_0$  和其他  $^7F_J$  的波函数混合的结果.  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  的跃迁较弱,这个跃迁也归因于  $^7F_3$  和  $^7F_{1,2,4}$  波函数的混合.

前面已经指出,在  $X_1-Y_2SiO_5:Eu$  中, Eu 占据两种不同的格位,形成两种发光中心,因此  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  的跃迁应为双峰结构.但图 3 中却清楚地出现了三个峰,波长分别为 577.7, 579.7 和 580.9 nm,因而这其中必有一个不是  $X_1-Y_2SiO_5:Eu$  的发射.实际上,580.9 nm 的峰是来自于  $Y_2O_3:Eu$  中处于对称性为  $C_2$  的格位上的  $Eu^{3+}$  离子的发射<sup>[12]</sup>.我们用 580.9 nm 的激光激发样品,确实得到了典型的  $Y_2O_3:Eu$  发射光谱.这说明制备的  $X_1-Y_2SiO_5:Eu$  纯度不是非常高,还混有少量的  $Y_2O_3:Eu$  相,不过这对于粉末材料很难避免.  $Y_2O_3-SiO_2$  相图也显示,在所用的制备条件范围,有混相存在<sup>[13]</sup>.值得指出的是,

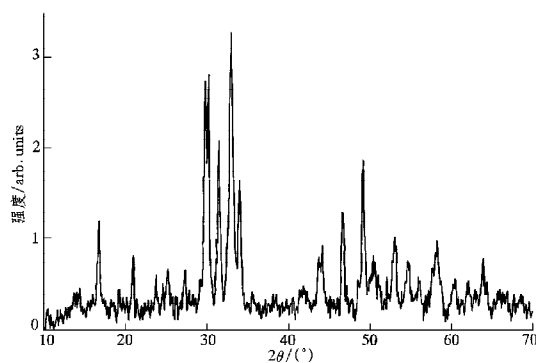


图 1  $X_1-Y_2SiO_5:Eu_{0.01}$  的 X 射线衍射谱

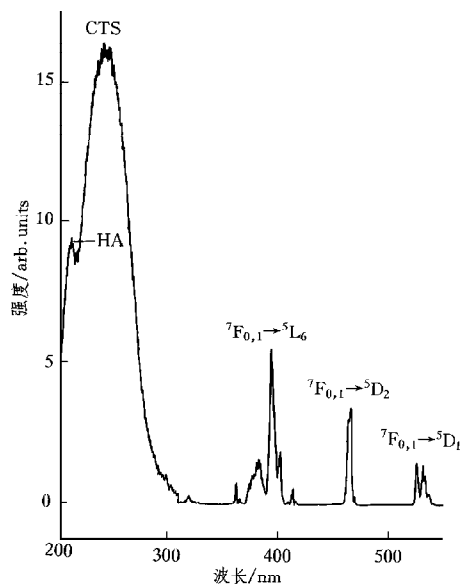


图 2 室温下  $X_1-Y_2SiO_5:Eu_{0.01}$  红色发射的激发光谱

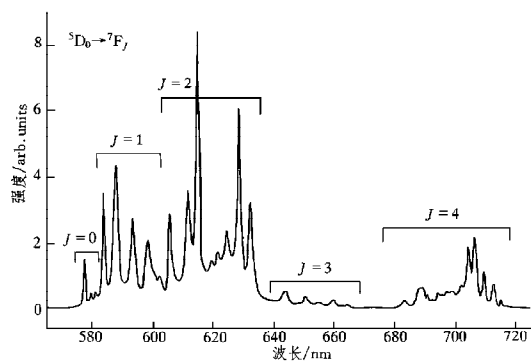


图3 室温下  $X_1-Y_2SiO_5:Eu_{0.01}$  的发射光谱 ( $\lambda_{ex} = 254 \text{ nm}$ )

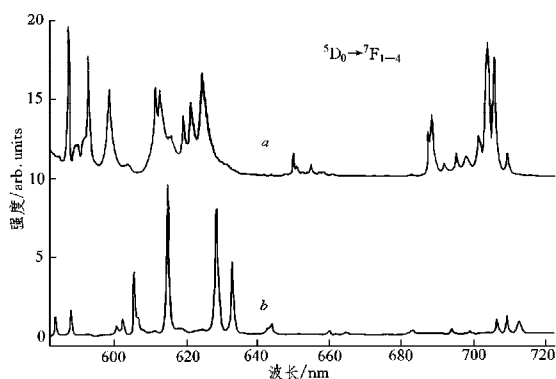


图4 15 K 下  $X_1-Y_2SiO_5:Eu_{0.01}$  中两种格位的  $Eu^{3+}$  离子的光致发光光谱 谱线 a 为格位 1, 谱线 b 为格位 2

的发射. 我们知道,  $Eu^{3+}$  是 non-Kramers 离子, 其电子能级的简并在低对称性的晶场中完全被解除, 所以  $X_1-Y_2SiO_5:Eu$  中  $Eu^{3+}$  离子的  $^7F_0, ^7F_1, ^7F_2, ^7F_3, ^7F_4$  能级分别分裂为 1, 3, 5, 7, 9 个 Stark 能级, 即每个格位的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0, ^7F_1, ^7F_2, ^7F_3, ^7F_4$  跃迁应分别出现 1, 3, 5, 7, 9 条谱线. 表 1 列出  $X_1-Y_2SiO_5:Eu$  中两种格位的  $Eu^{3+}$  离子发射的波长值. 可以看出, 谱线的数目与理论预期值并不完全相同. 有的少一些, 这容易理解, 因为有的能级分裂太小或跃迁太弱, 实验上无法区分或测量到. 有的又比理论预期的多一些, 这可能与晶格畸变(如  $SiO_4$  的取向不同<sup>[14, 15]</sup>)有关. Holsa 等人在  $Gd_2SiO_5:Eu$  中也观察到类似的现象<sup>[16]</sup>.

### 3.4 能级寿命

15 K 下, 分别选择激发格位 1 和格位 2, 可以得到两条发光衰减曲线(图 5 中实线), 它们代表了  $X_1-Y_2SiO_5:Eu$  中两种格位的  $Eu^{3+}$  离子  $^5D_0$  能级的发光衰减过程. 图 5(a) 为格位 1, (b) 为格位 2. 我们用函数  $I = I_0 e^{-t/\tau}$  对两条曲线进行了拟合, 实验值与理论值符合非常好. 这说明在选择激发下, 两种中心的发光衰减都是单指数过程, 它们  $^5D_0$  能级的

$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  跃迁双峰结构的存在, 再一次证实了样品是  $X_1$  型的, 因为在  $X_2$  型中,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  的跃迁只出现一个峰<sup>[8]</sup>.

从图 3 可知,  $X_1-Y_2SiO_5:Eu$  中两种  $Eu^{3+}$  离子格位的  $^5D_0$  能级分别位于  $17246 \text{ cm}^{-1}$  (579.7 nm) 和  $17305 \text{ cm}^{-1}$  (577.7 nm), 我们称之为格位 1 和格位 2. 用倍频的 YAG:Nd 激光抽运的 Rhodamine 610 染料激光选择激发格位 1 和格位 2, 可以得到两种格位的  $Eu^{3+}$  离子各自的光致发光光谱. 图 4 给出测量结果. 可以看出  $X_1-Y_2SiO_5:Eu$  中两种格位的  $Eu^{3+}$  离子给出完全不同的发射光谱. 这是由于两种格位的  $Eu^{3+}$  离子与氧的配位数不同, 分别为 7 和 9, 它们受晶场影响的差别较大, 因而形成的两套能级也不同.

由于样品的浓度很低 ( $X = 0.01$ ), 测量又是在 15 K 下进行, 因此两种发光中心之间的相互作用可以忽略. 换言之, 图 4 谱线 a 完全是格位 1 的发射, 谱线 b 完全是格位 2

寿命分别为 3.00 ms(格位 1)和 2.18 ms(格位 2),比  $X_2$ - $Y_2$ SiO<sub>5</sub>:Eu 中两种格位的荧光寿命略长<sup>[11]</sup>.

| 表 1 15 K 下 $X_1$ - $Y_2$ SiO <sub>5</sub> :Eu <sub>0.01</sub> 中两种格位的 Eu <sup>3+</sup> 离子 <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0-4</sub> 发光跃迁的波长值(单位:nm) |       |       |                                                           |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------|-------|-------|
| 跃迁                                                                                                                                                                   | 格位 1  | 格位 2  | 跃迁                                                        | 格位 1  | 格位 2  |
| <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub>                                                                                                            | 579.7 | 577.7 | <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub> | 650.1 | 642.7 |
| <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub>                                                                                                            | 587.4 | 583.5 |                                                           | 650.8 | 643.8 |
|                                                                                                                                                                      | 590.1 | 587.9 |                                                           | 654.8 | 659.8 |
|                                                                                                                                                                      | 591.9 |       |                                                           |       | 664.0 |
|                                                                                                                                                                      | 592.9 |       | <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub> | 687.8 | 682.9 |
|                                                                                                                                                                      | 598.7 | 600.4 |                                                           | 688.6 |       |
| <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub>                                                                                                            | 603.5 | 602.1 |                                                           | 692.1 | 693.9 |
|                                                                                                                                                                      | 611.5 | 605.3 |                                                           | 695.4 |       |
|                                                                                                                                                                      | 612.6 | 606.3 |                                                           | 698.1 | 699.0 |
|                                                                                                                                                                      | 615.9 | 614.7 |                                                           | 701.7 |       |
|                                                                                                                                                                      | 619.4 |       |                                                           | 704.1 | 706.4 |
|                                                                                                                                                                      | 621.4 | 628.5 |                                                           | 706.0 | 709.2 |
|                                                                                                                                                                      | 624.8 | 632.7 |                                                           | 709.5 | 712.8 |
|                                                                                                                                                                      |       |       |                                                           |       |       |

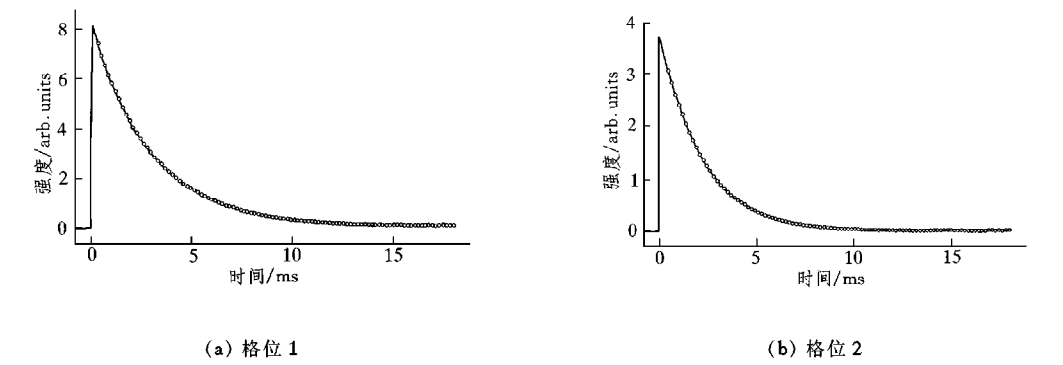


图 5 15 K 下两种格位的 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能级的发光衰减曲线 ——为实验值;○为拟合值

4 总 结

- 1. 采用溶胶-凝胶法,制备了  $X_1$ - $Y_2$ SiO<sub>5</sub>:Eu 纳米微晶,其平均粒径为 50nm. 测量了样品的激发光谱,并指出了各吸收峰相应的跃迁.
- 2. 通过低温下的格位选择激发,分别得到了  $X_1$ - $Y_2$ SiO<sub>5</sub>:Eu 中两种格位的 Eu<sup>3+</sup> 离子的光致发光光谱,给出了<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0-4</sub>跃迁的波长值.
- 3. 上述两种格位的<sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能级的寿命分别为 3.00 ms(格位 1)和 2.18 ms(格位 2).

[1] C. Li, C. Wyon, R. Moncorge, IEEE J. Quantum Electron., 28(1992), 1209.  
[2] T. E. Peters, J. Electrochem. Soc., 116(1969), 985.  
[3] Solid State Luminescence, ed. by Department of Physics, University of Science and Technology of China and

Changchun Institute of Physics (University of Science and Technology of China Press, Hefei, 1976), p. 86 (in Chinese).

- [4] M. Mitsunaga, R. Yano, N. Uesugi, *Opt. Lett.*, **16**(1991), 1890.
- [5] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (ASTM), file No. 41-4.
- [6] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (ASTM), file No. 21-1458.
- [7] J. Felsche, *Structure and Bonding*, **13**(1973), 105.
- [8] D. Meiss, W. Wischert, S. Kemmler-Sack, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **133**(1992), 575.
- [9] M. Stiebler, J. Reichardt, R. Hirle *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **119**(1990), 317.
- [10] X. A. Shen, R. Kachru, *J. Opt. Soc. Am.*, **B11**(1994), 591.
- [11] R. Yano, M. Mitsunaga, N. Uesugi, *Opt. Lett.*, **16**(1991), 1884.
- [12] J. Heber, K. H. Hellwege, U. Kobler *et al.*, *Z. Physik*, **237**(1970), 189.
- [13] R. Reisfeld, *Structure and Bonding*, **13**(1973), 102.
- [14] O. K. Mouné-Minn, P. Caro, *J. Cryst. Spectr. Res.*, **12**(1982), 157.
- [15] M. Buijs, G. Blasse, *J. Lumin.*, **34**(1986), 263.
- [16] J. Holsa, K. Jyrkas, M. Leskela, *J. Less-Common. Metals*, **126**(1986), 215.

## PREPARATION AND SITE SELECTIVELY EXCITED LUMINESCENCE OF NANOMETRIC SCALE $X_1-Y_2SiO_5:Eu^{3+}$

YIN MIN<sup>1)</sup> LOU LI-REN<sup>2)</sup> ZHANG WEI-PING<sup>1)</sup> XIA SHANG-DA<sup>1)</sup>

1) (Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

2) (Laboratory of Excited State Physics, Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021)

J. C. KRUPA

(Institute of Nuclear Physics, CNRS, France)

(Received 27 October 1997; revised manuscript received 8 December 1997)

### ABSTRACT

Nanometric Scale  $X_1-Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  was prepared by sol-gel method with particle size about 50 nm. The optical properties of the sample were investigated. Its luminescence spectra were recorded at room temperature and 15 K using site selective excitation by a dye laser in addition to conventional UV excitation. Site selective excitation gave two sites for the  $Eu^{3+}$  ion in  $X_1-Y_2SiO_5$ . These two sites differ significantly from each other as stated by their emission spectra. Wavelengths of the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$  transitions of the two sites were tabulated. Lifetimes of the  $^5D_0$  energy level were also measured. They are 3.00 ms (site 1) and 2.18 ms (site 2).

PACC: 7855

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China under the Grant No. 19674052, the Foundation for Returned Scholars of the State Education Commission of China and by the Selected Projects Foundation of Outlay on Study Abroad of the Chinese Academy of Sciences.