Y₂O₃-Eu₂O₃-SnO₂ 三元系固相线下相关系 及其发光性质研究*

孙宝娟¹ 〉 刘泉林²^{*} 梁敬魁¹ 〉 纪丽娜¹ 〉 张继业¹ 〉 刘延辉¹ 〉 李静波¹ 〉 饶光辉¹ 〉

1)(中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室,北京 100080)

2)(北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083)

(2007年4月11日收到2007年6月1日收到修改稿)

采用固态反应法及改良固态反应法合成了一系列 Y_2O_3 -Eu₂ O_3 -SnO₂ 体系中的试样,利用 X 射线粉末衍射法测 定了 Y_2O_3 -Eu₂ O_3 -SnO₂ 三元系固相线下的相关系.结果表明, Y_2O_3 -Eu₂ O_3 二元系和 Eu₂Sn₂ O_7 - $Y_2Sn_2O_7$ 赝二元系形成 连续固溶体.对于($Y_{1-x}Eu_x$)₂Sn₂ O_7 ,最强的发光峰位置在 590 nm 附近,源于 Eu^{3+} 的⁵ D_0 —⁷ F_1 的磁偶极跃迁.对于 ($Y_{1-x}Eu_x$)₂ O_3 ,最强峰的位置在 611 nm 附近,是由 Eu^{3+} 的⁵ D_0 —⁷ F_2 的电偶极跃迁引起的.激发光谱表明,与 ($Y_{1-x}Eu_x$)₂ O_3 相比($Y_{1-x}Eu_x$)₂Sn₂ O_7 的电荷迁移带向低能方向移动. Eu^{3+} 在化合物中所处的晶体学位置决定了其 光谱特征.

关键词:Y₂O₃-Eu₂O₃-SnO₂ 三元系,烧绿石型结构,激发光谱,发射光谱 **PACC**:6110M,0765,3110

1.引 言

SnO₂ 是 n 型半导体,常温下带宽为 3.6 eV,在光 电子器件、气敏传感器等方面具有广泛的应用,并占 有重要地位^[1]. Y₂O₃ 作为发光基质,已得到广泛的 应用. Eu³⁺掺杂的 Y₂O₃ 材料由于发光效率高、温度 猝灭性好,一直被用作红光荧光体,已成为主要的、 不可替代的红色高效荧光粉,广泛地应用于荧光灯、 阴极射线管(CRT)和等离子体显示(PDP)中^[2,3]. Y₂O₃ 在2340 ℃发生多型性相变,高温相属六角晶 系,低温相属立方晶系,体心点阵,空间群为 *Ia*3,点 阵常数 a = 1.0604 nm. Eu₂O₃ 在低温时与 Y₂O₃ 具有 同晶型结构,a = 1.084 nm,在温度为 1071—1346 ℃, 从立方晶系转变为单斜晶系.Eu₂O₃ 和 Y₂O₃ 的点阵 常数相差 2.4%,在低于 Y₂O₃ 和 Eu₂O₃ 的相变温度 时,它们之间形成连续固溶体^[4].

在 Y_2O_3 -SnO₂ 和 Eu₂O₃-SnO₂ 赝二元系中都存在 烧绿石型化合物^[5,6].本文研究了 Y_2O_3 -Eu₂O₃-SnO₂ 三元系固相线下的相关系以及相关化合物的发光 性能.

2. 实 验

2.1. 试样的制备

所用的原料为纯度高于 99.9%的 Y_2O_3 , Eu_2O_3 和 SnO_2 , Action C烘干 6 h, 去除其中的水分和挥发物.对于 Y_2O_3 - Eu_2O_3 二元系, 采用改良的固态烧结 合成法制备. 先按试样所需化学配比的原料溶于稀 硝酸, 然后加入 NaOH 溶液至弱碱性, 得到白色的氢 氧化物沉淀,并进行过滤、烘干去水, 研磨成细粉. 然 后压成直径为 13 mm、厚为 2—3 mm 的圆饼, 按传统 高温烧结法, 在空气中、1000 °C 温度条件下, 在硅钼 棒炉内固态反应 20 h, 随炉冷却到室温. 试样经 X 射 线粉末衍射仪进行物相分析检测, 然后再研磨、压 饼、烧结、检测重复多次, 直至获得平衡状态的试样, 即继续烧结试样不再发生变化. 一般情况需重复烧 结 3 次以上.

对于 Y₂O₃-SnO₂ 二元系、Eu₂O₃-SnO₂ 二元系和

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50672007)资助的课题.

[†] 通讯联系人.E-mail:qlliu@mater.ustb.edu.cn

 Y_2O_3 -Eu₂O₃-SnO₂ 三元系的试样,直接采用相应的高 纯氧化物为原料,按上述步骤,采用传统的高温烧结 法在硅钼棒炉内烧结 20 h,烧结温度为1400 ℃,重复 3 次直至获得平衡态的试样.

2.2. 试样的 X 射线衍射分析和发光光谱分析

样品 X 射线粉末衍射数据的收集在 PANalytical X 'PERT PRO MPD 型粉末衍射仪上进行,采用超能 探测器、Cu $K\alpha$ 辐射(40 kV,40 mA) Ge(111)单色器,扫描范围 $2\theta = 10^{\circ}$ —120°.采用连续扫描模式,扫描速度为 3.2°/min.用 Pseudo-Viogt 峰形函数,Fullprof 2005 程序,Rietveld 全谱拟合法精确测定点 阵常数.

激发光谱和发射光谱采用日立公司生产的 F-4500 型荧光分光光度计在室温下测得,使用 Xe 灯 连续光源,线宽为 10 nm,功率密度为 10—100 μ W/cm² 狭缝为 2.5 nm × 2.5 nm.

- 3. 实验结果与分析
- 3.1. Y₂O₃-Eu₂O₃-SnO₂ 三元系相关系

3.1.1.Y₂O₃-SnO₂和Eu₂O₃-SnO₂二元系

对于 Y_2O_3 -SnO₂ 二元系,仅存在一种二元化合物 $Y_2Sn_2O_7$,X 射线衍射谱示于图 1(x = 0).从 X 射线衍射谱可以看出, $Y_2Sn_2O_7$ 属单相试样,衍射峰可以按照立方晶系指标化,其出现规律为(hkl)衍射线为全奇数或者全偶数和(hk0)衍射线,h + k = 4n,空间群为 $Fd\overline{3}m$,属烧绿石结构.用 Fullprof 2005 程序峰形拟合的方法测定晶胞参数 a = 1.03726(1) nm, 这与文献报道的数据 1.03725(1) nm^[6]和1.03723(1) nm^[7]相一致.

对于 Eu_2O_3 -SnO₂ 二元系,也只存在一种二元化 合物 $Eu_2Sn_2O_7$,X射线衍射谱也示于图 1(x = 1).从 X 射线衍射谱可以看出, $Eu_2Sn_2O_7$ 的衍射峰与 $Y_2Sn_2O_7$ 的相近,所以 $Eu_2Sn_2O_7$ 也属烧绿石结构.用 Fullprof 2005程序峰形拟合的方法测定晶胞参数 a= 1.04827(5)nm,这与文献报道的 1.04755(7)nm^[6] 稍有差异.

3.1.2. Eu₂Sn₂O₇-Y₂Sn₂O₇ 赝二元系

(Y_{1-x}Eu_x)₂Sn₂O₇(x = 0,0.05,0.1,0.25,0.5,
0.75,1)系列试样的 X 射线衍射谱如图 1 所示.从
图 1 可以看出,它们均为具有烧绿石型结构的单相



图 1 (Y_{1-x}Eu_x)₂Sn₂O₇(x = 0, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1) 系列化合物的 X 射线粉末衍射谱

试样,这说明 Y_2 Sn₂O₇ 与 Eu₂Sn₂O₇ 之间形成连续固 溶体,即 Eu³⁺可以完全替代 Y³⁺的位置.由于 Eu³⁺ 的半径大于 Y³⁺的半径,晶胞参数随着 *x* 值的增加 而线性增加,*a*(*x*)=1.0370(5)+0.0122(6)*x*,符合 Vagard 规律,见图 2.



图 2 (Y_{1-x}Eu_x)₂Sn₂O₇ 晶格常数随 Eu 含量 x 的变化

3.1.3.Y₂O₃-Eu₂O₃ 二元系

对于 Y_2O_3 -Eu₂O₃ 二元系,在相变温度以下 Y_2O_3 与 Eu₂O₃ 具有同晶型结构.(Y_{1-x} Eu_x)₂O₃(x = 0, 0.02,0.2,0.4,0.5,0.6,0.8,1)的 X 射线衍射谱 如图 3 所示.从图 3 可以看出,它们均为单相试样, 衍射谱相似,X 射线衍射峰可以按照立方晶系指标 化,空间群为 *Ia*3.用 Fullprof 2005 程序峰形拟合的 方法测定了它们的晶格常数,结果如图 4 所示.Y₂O₃ 的晶胞参数 a = 1.06055(3) nm, Eu₂O₃ 的晶胞参数 a = 1.08671(2) nm ,与文献报道的 1.0868 nm^[8]基本一 致.(Y_{1-x}Eu_x)₂O₃ 固溶体的晶胞参数随着 Eu 含量 *x* 值的 增 加 而 线 性 增 加 , a(x) = 1.0608(2) + 0.0257(3)x.这说明 Y₂O₃ 与 Eu₂O₃ 之间形成连续固 溶体 ,即 Eu³⁺可以完全替代 Y³⁺的位置.



图 3 (Y_{1-x}Eu_x)₂O₃(x=0,0.02,0.2,0.4,0.5,0.6,0.8,1)X 射线粉末衍射谱





3.1.4.Y₂O₃-EuO₂-SnO₂ 三元相图

根据粉末衍射物相分析所得的结果, Y_2O_3 -EuO₂-SnO₂ 三元系固相线下的相关系如图 5 所示.由 于 Y_2O_3 -Eu₂O₃ 二元系和 Eu₂Sn₂O₇- $Y_2Sn_2O_7$ 赝二元 系均为连续固溶体,所以这个三元系可分割为 两个部分.在这两部分中分别选取一个试样(如 图 5 所示),发现这两个试样都是两相样品.由此可 以断定图5 中的 I 区和 II 区都是两相区,且 I 区 的组分为 SnO₂ + ($Y_{1-x}Eu_x$)Sn₂O₇, II 区的组分为 $(Y_{1-x}Eu_x)Sn_2O_7 + (Y_{1-x}Eu_y)_2O_3.$



图 5 固相线下 Y₂O₃-Eu₂O₃-SnO₂ 三元相关系

3.2. 发光性能研究

3.2.1. Eu³⁺ 掺杂的 Y₂Sn₂O₇ 和 Y₂O₃ 发射光谱

在 265 nm 激光激发下,对(Y_{1-x}Eu_x)₂Sn₂O₇(x = 0,0.02,0.05,0.1,0.25,0.5,0.75,1)和 $(Y_{1-x}Eu_x)_{2}O_{3}(x = 0, 0.02, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6)$ 0.8,1)两个系列化合物的发射光谱进行了测定.这 两个系列的化合物均表现出 Eu³⁺ 的发光特征,在所 制备的样品中 (Y_{0.95} Eu_{0.05})₂ Sn₂O₇ 和 (Y_{0.98} Eu_{0.02})₂O₃ 在各自系列中的发射光谱最强.在发射光谱测试过 程中发现,(Y_{0.98} Eu_{0.02}),O₃发光强度明显比 (Y_{0.95} Eu_{0.05})₂Sn₂O₇强 归一化后的光谱如图 6 所示. 可能的原因如下:开始随着 Eu³⁺ 含量的增加,激活 元素增加,发射光谱强度增强,当 Eu³⁺含量达到一 定浓度时 发光强度达到最大值 ;继续增加 Eu³⁺ 含 量,由于浓度猝灭作用,发光强度降低.在同等条件 下,对于 Eu₂Sn₂O₇仍然能测量到发光(强度很弱), 而对于($Y_{1-x}Eu_x$), O_3 在 x > 0.5 时 就已经测量不到 发光,这可能与它们的具体晶体结构以及激发 光源较弱有关.(Y_{0.98} Eu_{0.02}),O,属 Mn₂O,型结构, Y(Eu)-O为六配位八面体,结构中 Y(Eu)-Y(Eu) 的离子最短间距约为 0.352 nm. 在烧绿石基质中, Y(Eu)-0为八配位多面体,Y(Eu)-Y(Eu)之间的最短 距离为 0.367 nm,间距比较大,且周围由于 Sn 离子 的存在而比较分散,浓度猝灭作用较弱.而在 Y,0, 基质中, Y(Eu) Y(Eu)之间的间距比烧绿石基 质中的间距短 ,当 x = 0.5 时 ,由于激发光源较弱而 没有测量到发射峰.



图 6 样品(Y_{0.95} Eu_{0.05})₂Sn₂O₇ 和(Y_{0.98} Eu_{0.02})₂O₃在 265 nm 激光 激发下的发射光谱

图 6 所示为样品($Y_{0.95} Eu_{0.05}$)₂Sn₂O₇和样品 ($Y_{0.98} Eu_{0.02}$)₂O₃在 265 nm 激光激发下的发射光谱, 它是由 Eu³⁺的 4f 电子在层内跃迁引起的.对于 ($Y_{0.95} Eu_{0.05}$)₂Sn₂O₇,最强的发光峰位置在 588 595 nm 附近,它们是由⁵D₀—⁷F₁的跃迁引起的,属于磁偶极 跃迁;其他发光峰的位置分别位于 615 和 625 nm 附 近,是由⁵D₀—⁷F₂ 的跃迁引起的 ;633 nm 附近的发光 峰对应于⁵D₁—⁷F₄ 的跃迁;在 645 nm 附近的发光峰 对应于⁵D₀—⁷F₃ 的跃迁.对于($Y_{0.98} Eu_{0.02}$)₂O₃,最强 的发光峰位于 611 nm 附近,为红色,它是由⁵D₀—⁷F₂ 的跃迁引起的,属于电偶极跃迁;其他发光峰分别位 于 585 590 和 596 nm 附近,它们是由⁵D₀—⁷F₁ 的跃 迁引起的,属于磁偶极跃迁;位于 580 nm 的发射峰 对应于⁵D₀—⁷F₀ 的跃迁.

 Eu^{3+} 在不同基体材料 $Y_2Sn_2O_7$ 和 Y_2O_3 中具有 不同的发射光谱,这主要是由 Eu^{3+} 在晶体中占据不 同的晶格位置及其周围环境对称性不同所引起的. ($Y_{1-x}Eu_x$) $_2Sn_2O_7$ 具有烧绿石型结构,为立方晶系, 面心点阵,空间群为 $Fd\overline{3}m$.Y 和 Eu 离子占据 16*d* 格位,该位置点群为 $D_{3d}(\overline{3}m)$.D_{3d}格位具有反演对 称中心,根据跃迁选择定则,仅磁偶极跃迁被允许 (电偶极跃迁是禁戒的).所以观察到的发射光谱的 最强峰是由⁵ D_0 —⁷ F_1 的磁偶极跃迁引起的.由于晶 体场作用,使处于 D_{3d} 格位的 Eu^{3+} 的⁷ F_1 能级劈裂为 两个状态,因而观察到两条⁵ D_0 —⁷ F_1 的谱线.根据两 个谱线峰位计算的劈裂能约为 0.006 eV. ($Y_{1-x}Eu_x$), O_3 为立方相,体心点阵,空间群为 Ia3.Y 离子和 Eu 离子占据两种格位,分别为 $C_{3i}(\overline{3})$ 点群 对称性和 C_2 点群对称性的格位. C_{3i} 具有反演中心, 而 C_2 格位不具有反演中心.当 Eu³⁺处于 C_2 格位 时,由于不具有反演中心对称,宇称选择定则放宽, 电偶极跃迁被允许.所以,观察到的发射光谱的最强 峰是由⁵ D_0 —⁷ F_2 的电偶极跃迁引起的,位置在 611 nm 附近.另外,还观察到一条⁵ D_0 —⁷ F_0 的谱线和由 于晶体场作用劈裂的三条⁵ D_0 —⁷ F_1 的谱线.

3.2.2. Eu³⁺ 掺杂的(Y_{0.95} Eu_{0.05}) Sn₂O₇ 激发光谱和
 (Y_{0.98} Eu_{0.02}) O₃激发光谱比较

图 7 为(Y_{0.95} Eu_{0.05})₂Sn₂O₇ 和(Y_{0.98} Eu_{0.02})₂O₃ 在 589 nm 监测下的激发光谱.对于(Y_{0.98} Eu_{0.02})₂O₃ 的 激发光谱,由图 7 可以看出有两个激发带:一个在 210 nm 附近,对应 Y₂O₃ 基质的激子跃迁^{[91};另一个 宽带从 230 到 280 nm 属于 Eu³⁺ 的电荷迁移带^[10]. (Y_{0.95} Eu_{0.05})₂Sn₂O₇ 的激发光谱只有一个 240—300 nm 强的激发带,归属于 Eu³⁺ 的电荷迁移带. (Y_{0.95} Eu_{0.05})₂Sn₂O₇ 和(Y_{0.98} Eu_{0.02})₂O₃ 相比,电荷迁移 带的位置向低能方向移动.这主要是由 Eu³⁺ 所处的 晶体学位置决定的.



图 7 样品(Y_{0.95} Eu_{0.05})₂Sn₂O₇和(Y_{0.98} Eu_{0.02})₂O₃ 的激发光谱(监 测波长为 589 nm)

的能量才能使电子从 O^{2-} 迁移到 Eu^{3+} 的 4f 壳层中. 所以 较之于($Y_{0.95} Eu_{0.05}$) Sn_2O_7 ($Y_{0.98} Eu_{0.02}$) O_3 的 电荷迁移带将移向高能的短波区域^[11,12].

4. 结 论

在 Y₂O₃-EuO₂-SnO₂ 三元系中,固相线下

[1] Van Bommel M J, Groen W A, Van Hal H A M, Keur W C, Bernards T N M 1999 J. Mater. Sci. 34 4803

- [2] Hu X S, Huang X W, Hu Y S, Zhuang W D 2007 J. Rare Earths 25 11
- [3] Deng C Y , He D W , Zhuang W D , Wang Y S , Kang K , Huang X W 2004 Chin. Phys. 13 473
- [4] Antic B, Mitric M, Rodic D 1997 J. Phys. : Condens. Matter 9 365
- [5] McCauley J F , McDevitt N T 1971 J. Opt. Soc. Am. 61 209
- [6] Brisse F, Knop O 1968 Can. J. Chem. 46 859
- [7] Knnedy B J 1996 Mat. Sci. Forum 228-231 753

 $Y_2O_3-Eu_2O_3$ 二元系和 $Eu_2Sn_2O_7-Y_2Sn_2O_7$ 赝二元系为 连续固溶体.三元系由两个两相区组成,分别为 SnO_2 +($Y_{1-x}Eu_x$) Sn_2O_7 和($Y_{1-x}Eu_x$) Sn_2O_7 +($Y_{1-y}Eu_y$) O_3 . 由于 Eu^{3+} 在不同的基质中所处的格位及周围晶体 学环境不同,其发射光谱和激发光谱存在明显差异, 可以通过改变 Eu^{3+} 的占位及周围环境从而改变发 光性能.

- [8] Yakel H L 1979 Acta Crystallogr. B 35 564
- [9] Konrad A , Fries T , Gahn A , Kummer F , Herr U , Tidecks R , Samwer K 1999 J. Appl. Phys. 86 3129
- [10] Song H, Chen B, Peng H, Zhang J 2002 Appl. Phys. Lett. 81 1776
- [11] Su Q 1993 Chemistry of Rare Earth (Zhengzhou: Henan Scientific and Technical Publishers)pp13—18 (in Chinese)[苏 锵 1993 稀土化学(郑州:河南科学技术出版社)第 13—18 页]
- [12] Igarashi T , Ihara M , Kusunoki T , Ohno K , Isobe T , Senna M 2000 Appl. Phys. Lett. 76 1549

Subsolidus phase relations in the Y_2O_3 -Eu $_2O_3$ -SnO $_2$ ternary system and their luminescent properties *

Sun Bao-Juan¹) Liu Quan-Lin²[†] Liang Jing-Kui¹) Ji Li-Na¹) Zhang Ji-Ye¹) Liu Yan-Hui¹) Li Jing-Bo¹) Rao Guang-Hui¹)

1 X Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

2) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 11 April 2007 ; revised manuscript received 1 June 2007)

Abstract

Subsolidus phase relations in the ternary system Y_2O_3 -Eu₂ O_3 -SnO₂ have been investigated by means of X-ray powder diffraction. The samples are prepared by solid-state chemical reaction. The ($Y_{1-x} Eu_x$) Sn₂O₇ and ($Y_{1-x} Eu_x$) O₃ binary systems form complete solid solutions with pyrochlore-type and cubic structures, respectively. The characteristic photoluminescence peaks observed from ($Y_{1-x} Eu_x$) Sn₂O₇ and ($Y_{1-x} Eu_x$) Sn₂

Keywords : Y_2O_3 -Eu $_2O_3$ -SnO $_2$ ternary system , pyrochlore , excitation spectrum , emission spectrum PACC : 6110M , 0765 , 3110

 $[\]ast$ Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand No. 50672007).

[†] Corresponding author. E-mail 'qlliu@mater.ustb.edu.cn