

纳米微晶 $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu$ 中两种发光中心之间的能量传递研究*

尹 民 楼立人^{a)} 张慰萍 夏上达

(中国科技大学物理系, 合肥 230026)

^{a)}(中国科学院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 核物理所)

摘要 稀土掺杂的硅酸盐是应用广泛的发光和光学材料. 通过低温下格位选择激发的光致发光和衰减曲线测量, 详细研究了纳米微晶 $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu$ 中两种发光中心之间的能量传递, 给出了不同浓度下两种发光中心的发光衰减曲线和寿命, 讨论了能量传递的机理.

关键词 纳米微晶 $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu$, 能量传递, 发光衰减曲线和寿命

1 引 言

硅酸盐由于具有良好的化学稳定性和热稳定性, 广泛被用作发光材料和激光材料的基质^[1]. $Y_2SiO_5 \cdot Tb$ 是最好的绿色阴极射线发光材料之一^[2], $Y_2SiO_5 \cdot Ce$ 是蓝色超短余辉材料, 用于投影电视^[3], $Y_2SiO_5 \cdot Eu$ 则是性能优异的光谱烧孔材料^[4].

Y_2SiO_5 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 $B2/b$ ^[5,6]. 在这两种结构中, Y^{3+} 离子都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, 与氧的配位数则是6和7^[7]. 因此, 在 $Y_2SiO_5 \cdot Eu$ 中, Eu 也占据两种不同的格位, 形成两种发光中心.

在以前的文章中^[8], 我们初步研究了纳米 $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu$ 的光谱特性, 指出了两种格位的 Eu^{3+} 离子的⁵D₀能级分别位于 $17246cm^{-1}$ (579.7nm, 格位1) 和 $17305cm^{-1}$ (577.7nm, 格位2). 这里通过低温下的格位选择激发, 测量了不同浓度下两种发光中心的光致发光光谱和衰减曲线, 研究了它们之间的能量传递.

2 实 验

$X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu_x$ ($x = 0.01, 0.1, 0.2$) 是用溶胶-凝胶法制备的, 具体过程见[8]. X射线的测量结果表明, 样品为 X_1 相. 粒度测试是用透射电镜进行的, 平均粒径为50nm. 光谱测量的仪器设备也基本同[8]. 简而言之, 光源为倍频的 YAG·Nd (20W Quantel) 泵浦的若丹明6G染料激光器, 样品的发光经“Jobin-Yvon HR-1000”单色仪分光后由“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. 发光衰减曲线的测量是由“Leeroy model 9350M”示波器进行的. 所有测量均在15K下进行.

* 国家自然科学基金, 国家教委留学回国人员科研启动基金和中国科学院留学经费择优支持基金资助项目

3 结 果

用倍频的 YAG :Nd 泵浦的若丹明6G 染料激光 (30Hz, 10ns) 579.7nm 和 577.7nm 分别选择激发格位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, 结果示于图1. 其中(a)是格位1(site 1)的发射光谱, (b)是格位2(site 2)的发射光谱. 由于 Eu^{3+} 是 non-Kramers 离子, 它在 $X_1-Y_2SiO_5$ 中的格位对称性又很低, 为 C_1 , 所以电子能级的简并被完全解除, 使 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁的谱线较多. 可以看出 $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu$ 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, 形成两套不同能级.

由于样品中激活剂的浓度低 ($x = 0.01$), 测量又是在 15K 下进行的, 因此两种发光中心之间的相互作用可以忽略. 换言之, 图1(a)完全是格位1的发射, 图1(b)完全是格位2的发射. 它们的发光衰减曲线也应是单指数过程, 实际上也确实如此. 图2给出了两种格位的发光衰减曲线, 相应的拟合结果用“ ”线给出. 在此浓度下, 两种发光中心的衰减均是很好的单指数过程, 寿命分别为3.00ms(格位1)和2.18ms(格位2).

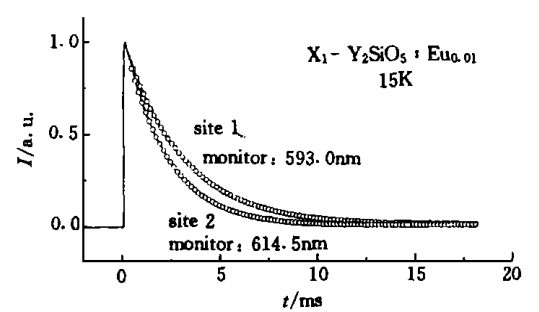


图2 $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu_{0.01}$ 中两种格位的 Eu^{3+} 离子的发光衰减曲线 ($T = 15K$). 激发波长分别为 579.7 和 577.7nm. 实线: 实验值; “ ” 线: 拟合值

Fig. 2 Decay curves of the two sites in $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu_{0.01}$ at 15K under excitation of 579.7 and 577.7nm respectively. solid line: experimental curves; “ ” line: fitting curves.

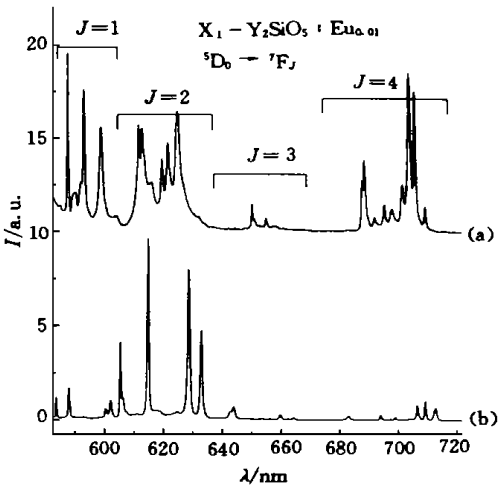


图1 $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu_{0.01}$ 中两种格位的 Eu^{3+} 离子的光致发光光谱 ($T = 15K$). (a) 格位1, $\lambda_{ex} = 579.7nm$; (b) 格位2, $\lambda_{ex} = 577.7nm$

Fig. 1 Emission spectra of $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu_{0.01}$ obtained at 15K by exciting (a) site1 $\lambda_{ex} = 579.7nm$, (b) site 2, $\lambda_{ex} = 577.7nm$.

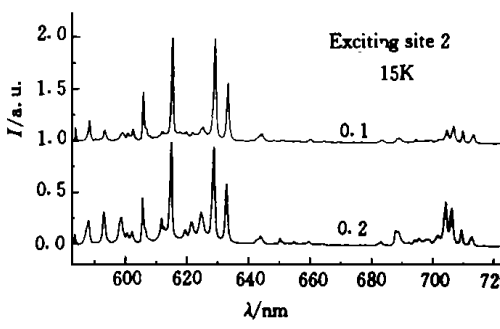


图3 15K 下, 选择激发格位2时 $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eux$ ($x = 0.1, 0.2$) 的光致发光光谱 $\lambda_{ex} = 577.7nm$

Fig. 3 Emission spectra of $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eux$ with $x = 0.1$ and 0.2 obtained at 15K by exciting site 2 ($\lambda_{ex} = 577.7nm$).

随着掺杂浓度的提高,两种格位的 Eu^{3+} 离子的平均距离变短,相互作用增强,从而引起两种发光中心之间的能量传递.图3是在15K下,选择激发格位2时,样品的发光随浓度的变化.当 $x = 0.1$ 时,格位1的发光也同时出现,尽管强度比较小.随着 Eu^{3+} 离子浓度的增加,格位1的发光变强. $x = 0.2$ 时,格位1的发光已有相当强度.发光衰减曲线的测量结果也显示(图4),随着掺杂浓度的提高,格位2的荧光寿命变短, $x = 0.01$ 时,寿命为2.18ms(由图2得到), $x = 0.1$ 时,变为1.82ms, $x = 0.2$ 时,寿命只有1.59ms.和光谱测量的结果一致.

图5的实验结果则直接显示了格位2到格位1的能量传递过程.图5(a)是选择激发格位1时,其发光衰减是一个很好的单指数过程,给出 $x = 0.2$ 时,格位1的寿命2.90ms.而当激发格位2时,格位1的发光先增强,然后衰减,直观地显示了能量传递的存在.

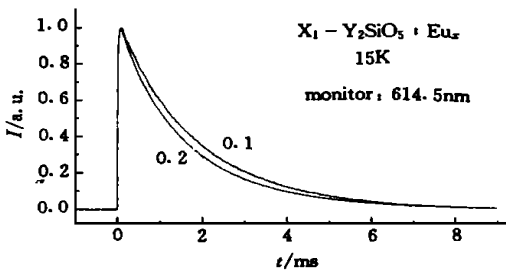


图4 $\text{X}_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{Eu}_x$ ($x = 0.1, 0.2$) 中,在 577.7nm 激发下格位2的发光衰减曲线($T = 15\text{K}$)

Fig. 4 Decay curves of site 2 in $\text{X}_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{Eu}_{0.01}$ with $x = 0.1$ and 0.2 at 15K under 577.7nm excitation.

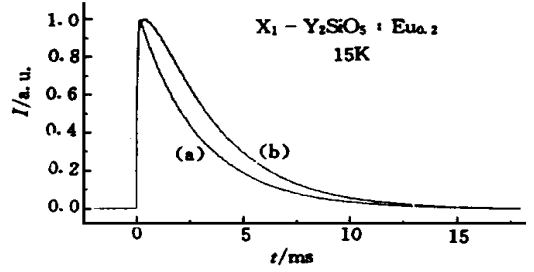


图5 不同激发条件下,格位1的发光衰减曲线(15K). (a): 激发格位1; (b): 激发格位2

Fig. 5 Decay curves of site 1 at 15K under excitation at site 1 (a) and site 2 (b).

4 讨 论

上述实验结果显示,在15K下,存在格位2到格位1的能量传递,下面我们讨论一下这个问题.

前面已指出,格位2和格位1分别位于 17305 和 17246cm^{-1} , 格位2比格位1的能量高 59cm^{-1} . 发生能量传递时,这个能量失配要靠声子来补偿.由于失配 ($\Delta E_{12} = 59\text{cm}^{-1}$) 比较大,只须考虑单声子过程就可以了.在这种情况下,从格位2到格位1的能量传递产生一个声子,传递几率可以表达为^[9]

$$w_{2 \rightarrow 1} = \frac{J^2(f-g)^2 |\Delta E_{12}|}{\pi (\hbar/2\pi)^4 \rho} \left(\sum_s \frac{\alpha_s}{v_s} \right) [n(|\Delta E_{12}|) + 1]$$

而相反过程从格位1到格位2的能量传递则湮灭一个声子,相应的几率为

$$w_{1 \rightarrow 2} = \frac{J^2(f-g)^2 |\Delta E_{12}|}{\pi (\hbar/2\pi)^4 \rho} \left(\sum_s \frac{\alpha_s}{v_s} \right) [n(|\Delta E_{12}|)]$$

这里 J 是两种格位相互作用哈密顿的矩阵元, f 和 g 分别是在基态和激发态时离子与格

位的耦合强度, ρ 是质量密度, $n(x) = [\exp(x/kT) - 1]^{-1}$, 因此我们有

$$\frac{w_{21}}{w_{12}} = \frac{n+1}{n} = \exp(|\Delta E_{12}|/kT)$$

15K 时, $\Delta E_{12}/kT = 5.6$, $\frac{w_{21}}{w_{12}} = 270$, 主要发生格位2 1的能量传递, 相反过程可以忽略.

格位2的寿命随浓度的变化也是容易理解的. 随着 Eu^{3+} 离子浓度的增加, 两种格位的 Eu^{3+} 离子之间的距离变短, 相互作用增强, 格位2 1的能量传递几率增大^[10], 其寿命自然变短.

参 考 文 献

- [1] Wyon C Li C, Moncorge R. IEEE J. Quantum Electron. 1992, **28**(4): 1209.
- [2] Peters T E. J. Electrochem. Soc., 1969, **116**: 985.
- [3] 长春物理所, 中国科技大学汇编. 固体发光, 合肥: 中国科技大学出版社, 1976: 86.
- [4] Mitsunaga M, Yano R, Uesugi N. Opt. Lett., 1991, **16**: 1890.
- [5] JCPDS (ASTM) file no. 41-4.
- [6] JCPDS (ASTM) file no. 21-1458.
- [7] Felsche J. Structure and Bonding, 1973, **13**: 105.
- [8] Yin M, Zhang W, Xia S *et al.*, J. Lumin., 1996, **68**: 335.
- [9] Holstein T, Lyo S K, Orbach R. Topics in Applied Physics, 1981, **49**: 47.
- [10] Huber D L. Topics in Applied Physics, 1981, **49**: 103.

INVESTIGATION ON ENERGY TRANSFER BETWEEN THE TWO SITES IN NANOCRYSTALLITES $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu$

Yin Min Lou Liren^{a)} Zhang Weiping Xia Shangda

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

^{a)}(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Jean-Claude Krupa

(Institut de Nuclear Physics, CNRS, France)

Abstract

Photoluminescence spectra of nanocrystallites $X_1-Y_2SiO_5 \cdot Eu$ were recorded at 15K using site selective excitation by a dye laser. The results show that there is a

pronounced energy transfer from site 2 to 1 and the transfer rates increases with increasing of Eu^{3+} concentration. The fluorescent lifetimes of the two sites were also measured as a function of concentration. As expected, we found that the lifetimes of site 2 decreases with increasing concentration. Decay curve measurement of site 1 under exciting site 2 revealed the transfer process directly. The mechanism of the energy transfer is discussed.

Key words nanocrystallite $\text{X}_{1-\text{Y}}\text{Y}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{Eu}$, energy transfer, fluorescent decay curves and lifetimes, low temperature photoluminescence spectra