

研究快报

Eu³⁺ 掺杂 SiO₂气凝胶薄膜的时间分辨光谱及发光动力学*

王克胜 蒋雪茵 张志林 许少鸿

(上海大学嘉定校区材料系, 上海 201800)

申猛燕 後藤武生

(日本东北大学理学部物理学科, 仙台980, 日本)

关键词 SiO₂气凝胶薄膜, 时间分辨光谱, 动力学方程

气凝胶(aerogels)是一种新型的轻质纳米多孔性非晶材料,其孔洞率高达80~90%,孔洞的典型尺寸为1~100nm.已有文献报道利用SiO₂气凝胶的纳米网络结构制备出以纳米气凝胶为骨架的纳米材料¹⁻².通过溶胶-凝胶方法制得了Eu³⁺掺杂SiO₂气凝胶薄膜样品,通过原子力显微镜对样品的型貌结构做了观测,测量了样品的激发-发射光谱及时间分辨光谱,研究了发光的动力学过程.

将正硅酸乙酯、乙醇、乙二醇按一定比例混合,再加入一定比例的EuCl₃水溶液,滴加盐酸作为反应催化剂,磁力搅拌溶液后用超声波振荡溶液.将澄清溶液密封后置于60℃的恒温箱中待其成为溶胶;用浸渍法将溶胶均匀涂于光学玻璃基片上,室温下缓慢干燥;再置于500℃下进行热处理,则得到Eu³⁺掺杂的氧化硅气凝胶薄膜样品.

用原子力显微镜对样品的形貌及结构做了观察.用日立850荧光分光光度计测量了样品的激发光谱和发射光谱.时间分辨光谱是使用YAG四倍频激光器为光源、Spectro-Pro-150单色仪及Gated-CCD为光谱分辨及接收器和Model Dg535四通道延迟脉冲发生器控制“门”来测量的.

图1为Eu³⁺掺杂的氧化硅气凝胶样品(a)和未掺杂气凝胶样品(b)的表面形貌的原子力显微镜图.如图1(a)所示,图中分布有许多较大的圆包状突起,在各圆包之间的空隙中分布着一些相对小的粒状突起.通过图1中掺杂与未掺杂样品的对比可判断出其中较大的圆包状突起是凝胶的网络状结构,较小的粒状突起是掺入的Eu离子或Eu-SiO₂复合体.由图中可以看出, Eu离子或Eu-SiO₂复合体均匀地分布于凝胶网络状结构中,尺寸大小约为10~20nm.

图2为Eu³⁺掺杂的氧化硅气凝胶样品的激发-发射光谱.由图可见,激发谱是Eu离子内部的激发,在400nm、420nm、470nm和485nm处的激发峰,分别对应着Eu³⁺离子基态到⁵L₆、⁵D₃、⁵D₂和⁵D₁的激发跃迁.发射显示在595nm、616nm、700nm有三个发射峰,它们分别对应于Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₁、⁵D₀→⁷F₂、⁵D₀→⁷F₄的跃迁,而在发射谱中没有观察到明显的⁵D₁的跃迁.

* 国家自然科学基金资助项目

1999年3月1日收到

图1 Eu^{3+} 掺杂(a)及未掺杂(b)的氧化硅气凝胶薄膜样品的原子力显微镜3D图
Fig. 1 AFM of $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ aerogel (a) and SiO_2 aerogel (b).

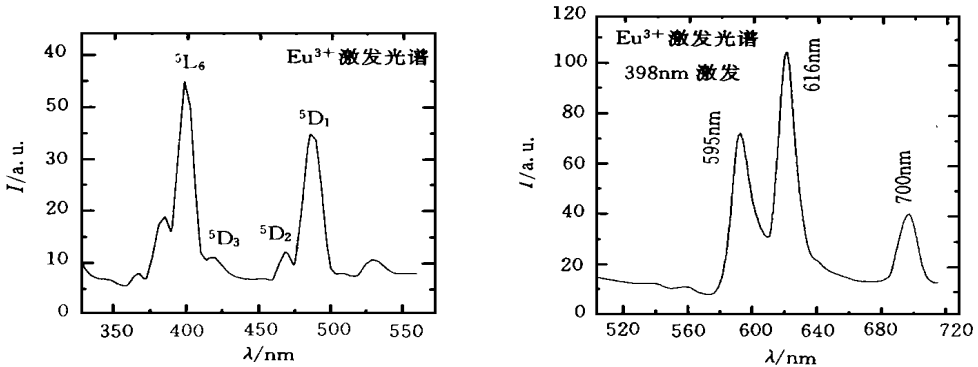


图2 Eu^{3+} 掺杂的氧化硅气凝胶样品的激发-发射光谱

Fig. 2 Excitation(a) and emission(b) spectra from the $\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ aerogel.

图3为样品的时间分辨光谱, 这个光谱和定态下测得的光谱有所不同, 观察到四条谱线, 分别在535nm, 557nm, 580~590nm及616nm, 其中580~590nm实际上是580nm和590nm两个谱带的叠加, 由时间分辨谱可见, 535nm, 557nm, 580nm具有相同的弛豫特性, 它们出自同一激发态 $^5\text{D}_1$, 是 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的跃迁, 而595nm及616nm具有不同于前者的弛豫特性, 它们出自另一激发态 $^5\text{D}_0$, 是 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的跃迁. 出自 $^5\text{D}_1$ 的谱线衰减快, 而出自 $^5\text{D}_0$ 的谱线衰减慢. 比较图2的定态光谱可知, 在定态光谱中衰减快的谱线不易看到, 这是因为它的积分强度小. 而在时间分辨光谱中衰减快的谱线可明显的观察到. 事实上, 时间分辨光谱中 $10\mu\text{s}$ 以后的光谱与定态的光谱是一致的. 另外一重要的现象是, 出自 $^5\text{D}_0$ 的光谱, 如616nm谱线, 随着时间变化, 并不是单调衰减的, 而是先有一个增长过程, 然后才衰减.

为更清楚地表达, 将 $^5\text{D}_1$ 和 $^5\text{D}_0$ 的衰减特性示于图4. 从图中可以看出, $^5\text{D}_1$ 能级发光衰减较快, 在约 $10\mu\text{s}$ 左右的时候几乎完全消失; $^5\text{D}_0$ 在开始有一个上升阶段, 而后衰减. 这是由于 $^5\text{D}_1$ 能级向 $^5\text{D}_0$ 能级的无辐射跃迁所导致的. 在衰减过程初期, $^5\text{D}_1$ 能级上的电子大量地无辐射跃迁到 $^5\text{D}_0$ 能级上, 使得 $^5\text{D}_0$ 的发光增强. 由于 $^5\text{D}_1$ 的弛豫很快, $^5\text{D}_1$ 向 $^5\text{D}_0$ 能级的无辐射跃迁电子数逐渐减少, $^5\text{D}_0$ 的发光不再增长, 开始随时间衰减. 图中可以看到在

$1\mu\text{s}$ 以后, ${}^5\text{D}_0$ 开始衰减, 此时 ${}^5\text{D}_1$ 的发光已几乎消失.

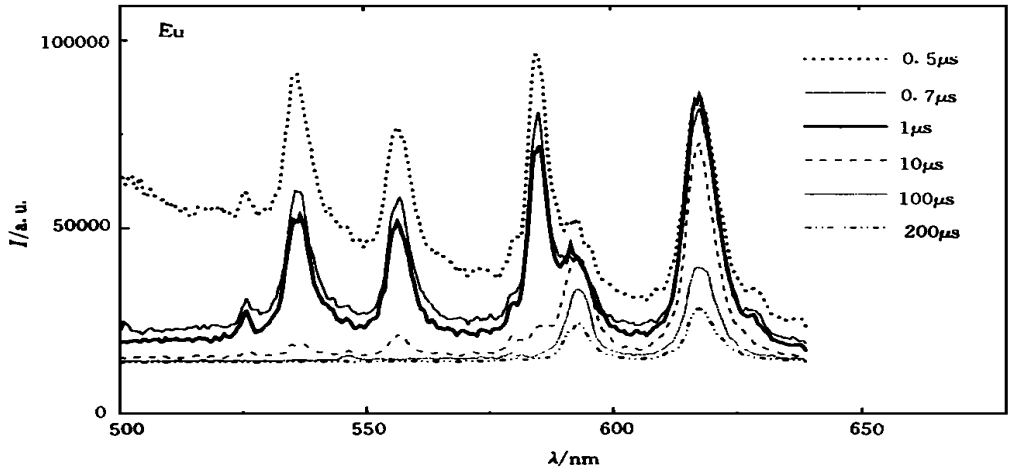


图3 氧化硅气凝胶中 Eu^{3+} 的时间分辨光谱

Fig. 3 Time-resolved emission spectra from Eu^{3+} nanocrystals in SiO_2 aerogels.

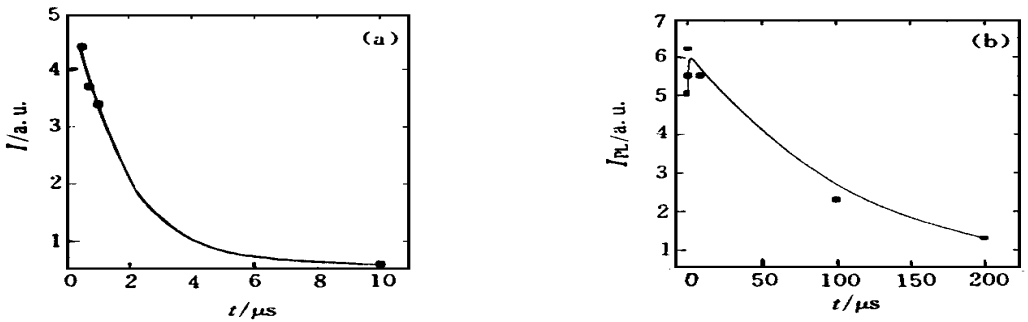


图4 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_1$ (a) 和 ${}^5\text{D}_0$ (b) 能级发光衰减图

Fig. 4 The time decay of the emission from ${}^5\text{D}_1$ (a) and ${}^5\text{D}_0$ (b).

建立发光动力学方程, 图5是 Eu^{3+} 离子的跃迁图, 其中 A_1, A_0, A_{10} 分别是 ${}^5\text{D}_1, {}^5\text{D}_0$ 及 ${}^5\text{D}_1$ 向 ${}^5\text{D}_0$ 的跃迁几率. n_1, n_0 是这两个能级上的电子数. α 是激发几率, 在研究弛豫时, 它为零.

$$\frac{dn_1}{dt} = - (A_1 + A_{10}) n_1 \quad (1)$$

$$\frac{dn_0}{dt} = - A_0 n_0 + A_{10} n_1 \quad (2)$$

由(1)式可得

$$n_1 = \frac{1}{A_1 + A_{10}} \exp[- (A_1 + A_{10}) t] \quad (3)$$

${}^5\text{D}_1$ 的发光比例于 n_1 , 由上式可见, 激发停止后, ${}^5\text{D}_1$ 的发光是单指数下降的.

将(3)式代入(2)式得到一个关于 n_0 的一次微分方程

$$\frac{dn_0}{dt} + A_0 n_0 = \frac{A_{10}}{A_1 + A_{10}} \exp[- (A_1 + A_{10}) t] \quad (4)$$

由此方程解出 n_0 , 并根据 $I = A_0 n_0$ 关系, 得到⁵D₀发光强度随时间的变化

$$I = A_0 n_0 = A_0 \exp[-A_0 t] + \frac{A_0 A_{10}}{[A_0 - (A_1 + A_{10})][A_1 + A_{10}]} \exp[-(A_1 + A_{10})t] \quad (5)$$

由(5)式可见, 在激发停止后, ⁵D₀的发光是两个指数项的“相加或相减”, 一个指数项的时间常数为 $\tau = 1/A_0$, 另一个指数项的时间常数是 $\tau = 1/(A_1 + A_0)$. “相加或相减”取决于第二项的系数:

(1) 当 $A_0 > A_1 + A_{10}$ 时, 即⁵D₀的衰减比⁵D₁的衰减快, 此时第二项的系数为正, 这时⁵D₀发光的衰减是两个指数的相加. 发光是单调下降的, 有快成分和慢成分. 快成分由⁵D₀的跃迁几率决定的, 慢成分由⁵D₁的跃迁几率决定的.

(2) 当 $A_0 < A_1 + A_{10}$ 时, 即⁵D₀的衰减比⁵D₁的衰减慢, 此时第二项的系数为负, (5)式是两个指数相减的形式. 这意味着⁵D₀发光有上升过程, 上升由⁵D₁的跃迁几率决定. 而后衰减, 衰减是由⁵D₀的跃迁几率决定的.

实验是第二种情况, 即⁵D₀的衰减比⁵D₁的衰减慢, 因此观察到⁵D₀发光的上升, 它是由⁵D₁的跃迁几率决定的.

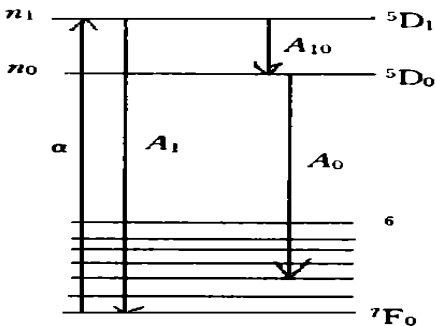


图5 Eu³⁺ 的跃迁图

Fig. 5 Transition scheme of Eu³⁺ ion.

参 考 文 献

[1] Chen Hongbing, Zhu Congshan, Gan Fuxi. Chin. J. Matreials, 1997, 11(4): 427.
 [2] Zai Jiwei, Zhang Liangying, Yao Xi. Chin. J. Ceramic Society, 1998, 26(4): 465.

TIME RESOLVED SPECTRA AND LUMINESCENT DYNAMICS OF Eu³⁺ DOPED SiO₂ AEROGEL THIN FILM

Wang Kesheng Jiang Xueyin Zhang Zhilin Xu Shaohong

(Department of Materials Science, Shanghai University Jiading Campus, Shanghai 201800)

Shen Mengyan T. Goto

(Department of Physics, Science Faculty, Tohoku University, Sendai 980, Japan)

Abstract

Eu³⁺ doped SiO₂ aerogel film were prepared by sol-gel process. The surface structure was observed by AFM. Excitation, emission and time resolved spectra were measured. The time resolved spectra show that the emission from ⁵D₁ was decay, while the ones from ⁵D₀ show a increasing process in decay process. Luminescent dynamic equations were setup to explain these decay process.

Key words SiO₂ aerogel thin film, time resolved spectra, dynamic equations