

# 纳米 $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$ 的发光特性及浓度猝灭研究\*

张巍巍<sup>a, b)</sup> 张慰萍<sup>b)</sup> 闫 阔<sup>b)</sup>

廉 锐<sup>b)</sup> 尹 民<sup>a, b)</sup> 夏上达<sup>a, b)</sup>

<sup>a)</sup> (中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

<sup>b)</sup> (中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

**摘要** 报道了用溶胶-凝胶法合成粒径约50nm的系列掺杂浓度  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$  纳米晶体及相应的常规尺度的粉末材料, 通过测定它们的激发光谱和发射光谱研究了它们的发光特性, 并由一系列不同掺杂浓度样品的发射谱强度变化曲线得到猝灭浓度的值。结果表明, 低掺杂浓度时纳米晶体就有较高的发光亮度; 且与体材料相比, 纳米晶体有更高的发光猝灭浓度。

**关键词** 猝灭浓度, 纳米晶体,  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$

## 1 引 言

对纳米材料的研究是现在材料科学研究的一个热点。在对纳米发光材料的研究方面, 有关发射光谱, 发光几率, 发光效率及发光弛豫过程等有了一些工作, 发现了许多与体材料迥然不同的发光特性<sup>[1, 2]</sup>。猝灭浓度也是发光材料的一个重要特性, 但对此少有文章涉及。在此之前我们制备了纳米  $Ln_2O_3:Eu$ ,  $Y_2SiO_5:Eu$  等并测量了它们的发光特性, 结果均发现, 无一例外地, 纳米晶体与常规尺度的粉末体材料相比, 其猝灭浓度大大提高<sup>[3-5]</sup>。本实验中我们选用的稀土发光材料  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$  是一种性能优异的红色发光材料。我们测量了其纳米晶体与常规尺度的粉末材料的激发光谱和发射光谱并作了比较, 对一系列不同掺杂浓度的样品(纳米晶体或常规尺度的粉末), 由相同条件下测得的发射谱发光强度与掺杂浓度的关系曲线得到了这种粒径的样品的猝灭浓度。得到了与以前的工作一致的结果。

## 2 实验部分

### 2.1 样品制备

实验样品  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$  采用 Sol-Gel 方法合成。原料为99.99%  $Y_2O_3$  和  $Eu_2O_3$ , 分析纯的正硅酸乙酯。按  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$  分子式配比原料用量, 将  $Y_2O_3$  和  $Eu_2O_3$  加去离子水溶于硝酸, 正硅酸乙酯用乙醇溶解, 与  $Y^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  的溶液混合, 加乙醇并搅拌混合均匀至互溶成均匀溶胶, 再用氨水或硝酸调节溶胶的 pH 值。将溶胶置于一定温度的恒温水浴中加热直至成为凝胶。然后于烘箱中烘干凝胶, 将干凝胶研磨成粉, 在一定温度下烧结得到纳米晶体样品。

常规尺度  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$  材料的合成方法是将已合成的纳米晶体的粉末样品长时间

\* 国家自然科学基金(19674052), 国家教委高校博士点基金, 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

高温处理, 使晶粒长大到常规尺寸(几个微米)而成.

### 2.2 测试

日本理学 D/mar $\tau$ A 型 X 射线衍射仪分析样品结构.

日本 Hitachi H-800透射电镜观察晶粒形貌及尺寸.

光致发光光谱的测定用德国 CARL ZEISS GDM-1000双光栅单色仪. 激发光源为高压汞灯的365nm 紫外光.

激发光谱的测定用日本 Hitachi H-850荧光分光光度计.

### 3 结果与讨论

XRD 衍射实验表明, 实验中合成的样品是 相  $Y_2Si_2O_7$  (卡片 21-1457). 没有杂相出现, 表明掺杂的铕离子已取代  $Y^{3+}$  进入  $Y_2Si_2O_7$  晶格, 根据谢乐公式对 XRD 图上衍射峰的半高宽分析, 表明样品的粒径为纳米量级. TEM 观察的结果与此一致. 通过 TEM 观察得知950 以上烧结的样品均已明显晶化, 电子衍射图呈环状. 已晶化的样品粒径均在50nm 左右. 常规尺度样品由纳米晶体的粉末样品作高温处理而来, 仍然是原来的相. 保证了实验条件的一致和两种样品的可比性.

图1为纳米  $YEuSi_2O_7$ 样品室温下的发射光谱(激发光为高压汞灯的365nm 光). 不同掺杂浓度的纳米样品, 其发射谱形状相似, 峰值位置基本一致; 体材料的发射谱基本相同; 不同温度下(28K ~ 室温)时测得的光谱也无太大变化. 结合不同样品的激发谱(图3 给出一例)中相应于  $Eu^{3+}$  的4f-4f 跃迁的激发峰也没有变化, 可以说明  $Eu^{3+}$  的4f 能级的位置不受晶粒尺寸, 掺杂浓度和温度的影响. 在发射谱中我们观察到: (1) 各谱线均较宽, 纳米晶和体材料均如此, 低温下测量的也是如此. (2) 最强的 PL 峰为620nm 的  $Eu^{3+}$  的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁. 还有两条次强的616nm 和613nm 的峰(仍然属于  $Eu^{3+}$  的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁), 它们与620nm 峰的相对强度随掺杂浓度增大而增高(图2). 这可能是因为, 在相的  $Y_2Si_2O_7$ (三斜晶系, 空间群对称性为  $P\bar{1}$ 中,  $Y^{3+}$  所处有四个不同的格位, 均为形变

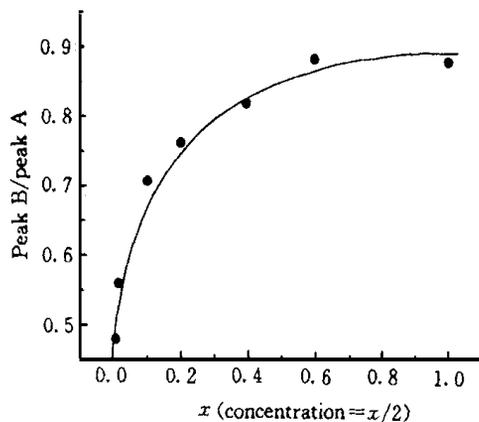
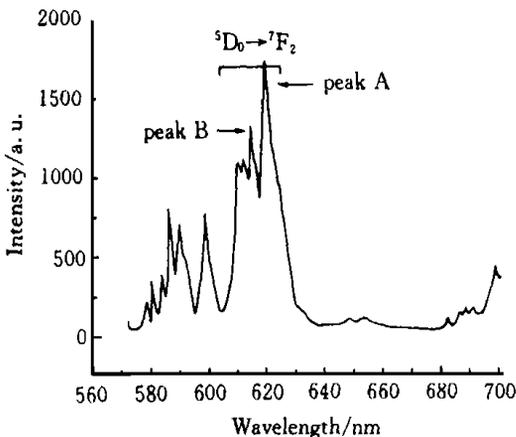


图1 纳米  $YEuSi_2O_7$ 样品室温下的发射光谱

图2 图1中峰 B/峰 A 与 Eu 掺杂浓度的关系

Fig. 1 Emission spectra of nanocrystalline  $YEuSi_2O_7$  at RT. ( $\lambda_{exc} = 365nm$ )

Fig. 2 Curve of peak B/peak A varying with Eu concentration.

程度不等的十二面体<sup>[6]</sup>. 掺入的  $Eu^{3+}$  在这四个格位上都有占据的可能性, 谱线的加宽是由于这四个格位上的  $Eu^{3+}$  的发射谱的重迭; 而 616nm、613nm 可能是不同格位上的  $Eu^{3+}$  的发射, 当掺杂浓度改变时, 不同格位被  $Eu^{3+}$  占据的比例发生了变化或能量在不同格位间的传递加强, 导致了属于不同类型的中心的发光峰的相对强度发生了变化.

图3给出一例激发谱曲线, 显然对应于  $Eu^{3+}$  的  $4f \rightarrow 4f$  跃迁的激发峰不因掺杂浓度而变化, 实验中却发现相应于  $Eu^{3+}$  的电荷迁移态的激发带与掺杂浓度的有关, 掺杂浓度上升, CTS 红移. ( $x = 0.02$ 时电荷迁移带峰值 240nm, 而到  $x = 0.6$ 时, 电荷迁移带峰值 250nm.) 这可能是因为格位占据比例的变化. 不同格位的电荷迁移带的能量不同. 高浓度时较低能量的CTS的占据比例变大. 综合对这两种谱的解释, 用不同的格位被占据的比例发生了变化来解释发射谱和激发谱的各自的实验现象是一致且合理的. 对此有待用选择激发的实验作进一步的验证.

图4是在365nm 激发下纳米样品与体材料样品的620nm 发光峰强度随掺杂浓度的变化关系曲线. 首先, 相同的掺杂浓度下, 纳米样品的发光明显强于体材料. 尽管从发光谱中我们看到,  $Eu^{3+}$  的  $4f \rightarrow 4f$  跃迁的激发峰与 CTS 峰的相对强度却是纳米样品稍高于常规尺寸粉末样品(例如  $x = 0.02$ 时, 363nm 激发峰/CTS 激发峰的比值, 对纳米样品为0.046, 而体材料为0.04). 而作为激发光的365nm 波长位于  $4f \rightarrow 4f$  跃迁的激发峰范围内, 因此它对纳米样品的激发要有效一些. 但各个激发谱的差别是如此之小, 显然不足以导致纳米样品与常规尺寸粉末样品在发光强度上的巨大差异. 对此要从别的方面来解释. 发光几率的提高是可能的原因. 另外, 纳米  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$  的猝灭浓度也明显高于体材料. 常规尺度的材料的猝灭浓度约为  $x = 0.3$ , 而纳米晶体的发光猝灭浓度则大大提高到  $x = 0.7$ . 这是对粒径约50nm 的纳米晶体而言. 可以预料, 倘若此发光材料的粒径进一步减小, 猝灭浓度还会有进一步的提高. 纳米晶体的发光在达到了比体相材料更高的发光亮度的同时, 又有如此高的猝灭浓度, 无疑给高亮度发光材料的开发提供了一条新路.

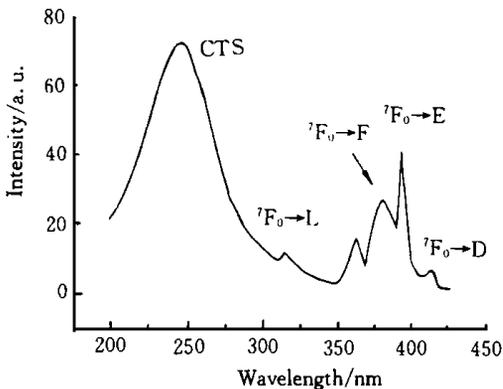


图3  $x = 0.6$ 时的激发谱(纳米样品, 620nm 发射)  
Fig. 3 Excitation spectrum of  $x = 0.6$  nanocrystalline  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$  (620nm emission).

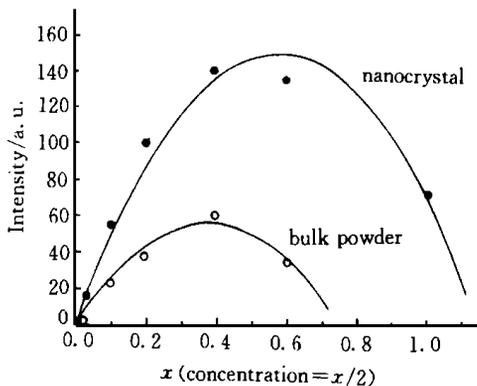


图4 620nm 发光峰强度与 Eu 掺杂浓度关系曲线  
Fig. 4 Relation between the intensity of 620nm emission and Eu concentration.

对纳米材料的猝灭浓度的提高我们已从统计的角度作了初步的解释<sup>[5]</sup>. 恒定的激发下, 第  $n$  个发光中心被激发, 处于激发态的几率  $P_n$  满足动力学方程

$$dP_n(t) dt = - (r + X_n + W_{nn}) P_n(t) + W_{nn} P_n(t) + g$$

其中  $r$  为辐射跃迁几率,  $W_{nn}$  为  $n$   $n$  中心的能量共振传递几率,  $X_n$  为  $n$  猝灭中心的传递几率.  $g$  为激发光能量传递到发光中心的几率, 在恒定激发条件下为常数. 对体材料而言, 掺杂浓度越大, 发光中心间的能量共振传递越强, 能量传递过程中传递到猝灭中心的几率也就越大, 到一定浓度后, 发光中心数目虽然还在增多, 发光强度却会下降甚至不发光. 这就是浓度猝灭现象.

当晶体粒径减小到纳米量级, 猝灭浓度有大幅度的提高, 原因可能有二: (1) 纳米微粒的边界阻断了能量的共振传递. 这点应该不是唯一的原因. 因为每个50nm 粒径的晶体微粒里仍然有和体材料浓度相等的掺杂的杂质中心, 各个微粒各自也会发生浓度猝灭. (2) 同时考虑各个微粒中发光中心的数目并不是相等的. 即使所有微粒的粒径相等, 发光中心在各微粒中的数目仍有一个统计分布, 虽然从整体上看掺杂浓度超过了体材料的猝灭浓度, 但仍有部分微粒所含发光中心的浓度比体材料的猝灭浓度要低, 保持了较强的发光而没发生浓度猝灭. 因而整体发光并未减弱, 这就表现为猝灭浓度的提高. 体材料每个微粒中所含的杂质绝对数目要高出纳米的几个数量级, 分布涨落的效应不明显.

对于发光强度与颗粒度的关系, 我们还作了另一个实验: 选取掺杂浓度为  $x = 0.02$  的纳米样品, 对它逐次作退火处理, 则样品会逐渐长大到常规尺度(微米量级), 从而获得掺杂浓度相同, 粒径从平均50nm 变化到常规尺度的一组样品. 在相同的激发和其它测量条件下, 测定它们的发射谱(激发光源365nm), 得到发光强度与退火次数(对应于粒径)的关系. 如前所述, 纳米样品的发光比体材料的要强. 发光几率的提高是可能的原因. 但短时间退火的样品发光强度可能有一定的提高, 这是因为样品晶化更好, 非晶成分进一步减少. 粒径长大后发光强度就随之减弱. 纳米样品一般地说表面缺陷较多, 会引起发光的猝灭, 但本实验中可以看到表面态的影响并不大. 这是因为实验样品用 Sol-Gel 方法获得, 此方法本身就有对样品的表面进行修饰的作用.

## 4 结 论

1. 不同掺杂浓度的一系列  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$  纳米样品, 有两个较弱的峰(616nm 的<sup>5</sup>D<sub>0</sub><sup>7</sup>F<sub>2</sub>和613nm 的<sup>5</sup>D<sub>0</sub><sup>7</sup>F<sub>2</sub>)相对620nm 峰的相对强度随掺杂浓度增大而增高. 可能是不同的格位被占据的比例随掺杂浓度变化而发生了变化.

2. 纳米  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$  样品有比体材料更强的发光. 发光几率的提高是可能的原因. 表面态的影响并不大, 因为实验样品用 Sol-Gel 方法获得, 此方法本身就有对样品表面进行修饰的作用.

3. 当晶体粒径减小到纳米量级, 猝灭浓度有大幅度的提高. 可能的原因是杂质中心在各个纳米晶内分布的涨落和纳米微粒边界对能量共振传递的阻断.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X *et al*, Phys. Rev. Lett., 1994, **72**: 416.  
[ 2 ] Bhargava R N, Gallagher D, Welker T. J. Lumin., 1994, **60&61** 275.  
[ 3 ] Yao Ye, Zhao Guien, Zhang Weiping *et al*, Materials Research Bulletin, 1997, **32**(5) 501.  
[ 4 ] Yin Min, Zhang Weiping *et al*, J. Lumin., 1996, **68**(6): 335.  
[ 5 ] Xie Pingbo, Duan Changkui, Zhang Weiping *et al*, *Chin. J. Lumin.*, 1998, **19**(1): 19(in Chinese).  
[ 6 ] *Naturwissenschaften* 1972, **59**: 35.

## LUMINESCENT PROPERTIES AND CONCENTRATION QUENCHING OF NANOCRYSTALLINE $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$

Zhang Weimei<sup>a,b)</sup> Zhang Weiping<sup>b)</sup> Yan Kuo<sup>b)</sup>

Lian Rui<sup>b)</sup> Yin Min<sup>a,b)</sup> Xia Shangda<sup>a,b)</sup>

<sup>a)</sup>(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China,

Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026)

<sup>b)</sup>(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

### Abstract

We synthesized nanocrystalline  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$  by Sol-Gel process. And normal bulk powder was achieved by annealing the nanocrystal. Emission spectra of  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$  with  $x$  ranging from 0.01 to 1 were measured to show the quenching concentration. As a result, nanocrystal gets a stronger luminescence intensity than the corresponding bulk powder's. Furthermore, nanocrystal has a higher quenching concentration. The result suggests a new way to the study of luminescence nanocrystal.

**Key words** concentration quenching, nanocrystal,  $Y_{2-x}Si_2O_7:Eu_x$