

稀土 $Y_{2-x}SiO_5:Eu_x^{3+}$ 纳米发光材料结构对 发光性能影响及发光机理研究

光善仪¹ 张 超³ 徐洪耀^{*,2,3} 王海燕³ 林乃波³

(¹ 东华大学化学化工学院, 上海 200051)

(² 东华大学材料学院和化学纤维与高分子材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

(³ 安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)

摘要: 用溶胶凝胶法合成了 $Y_{2-x}SiO_5:Eu_x$ 纳米发光材料, 使用 XRD、FTIR 和 TEM 对其结构进行了表征。讨论了相结构、煅烧温度和 Eu^{3+} 掺杂浓度对材料发光性能的影响及规律。结果显示煅烧温度在 900 °C 以下, 材料主要呈非晶相结构, 900 °C 以上材料主要呈晶态结构; 颗粒随煅烧温度升高而增大, 在非晶态时颗粒大小在 15~45 nm, 在晶态时颗粒大小为 60~80 nm。激发光谱和荧光发射光谱受材料晶相结构以及 Eu^{3+} 掺杂浓度的影响, 在晶态结构中 $Y_{2-x}SiO_5:Eu_x$ 纳米材料呈现更精细的激发和发射光谱。在激发光谱中, 电荷转移态吸收(CST)随煅烧温度升高呈现兰移现象, 晶态时 CST 同非晶态相比明显红移; 在发射光谱中, 非晶态时 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁呈现强的发光峰, 随材料制备温度升高而增强, 在晶态时该发光峰强度减弱, 在长波波段呈现两个新的发光尖峰, 并随煅烧温度升高而增强; $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发射峰从非晶态转变为晶态后, 光谱裂分为三重尖峰; 而 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁发光光谱受结构和颗粒大小影响较小。同时在 60~80 nm 的 $Y_{2-x}SiO_5:Eu_x$ 晶体中, 发现材料 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁发光强度, 均受 Eu^{3+} 掺杂浓度的影响, 当掺杂浓度 $x=0.4$ 时, 材料发光强度最大。

关键词: $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$; 纳米材料; 荧光

中图分类号: O614.32+2; O614.33+8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-0999-06

Nano $Y_{2-x}SiO_5:Eu_x^{3+}$: Preparation, Structure Effect on Emitting Properties, Emitting Mechanism

GUANG Shan-Yi ZHANG Chao XU Hong-Yao^{*,2,3} WANG Hai-Yan³ LIN Nai-Bo³

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 200051)

(²College of Material Science and Engineering, State Key Laboratory of Chemical Fibers and Polymeric Materials,
Donghua University, Shanghai 200051)

(³School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039)

Abstract: Nano-meter $Y_{2-x}SiO_5:Eu_x$ materials were synthesized by sol-gel method, and its structure and morphology were characterized by XRD, FTIR and TEM. The influence of phase structure, calcination temperature and Eu^{3+} doping concentration on luminescence properties was investigated. The results show that the materials obtained at calcination temperature below 900 °C mainly present non-crystal state, while the materials mainly exhibit crystal state structure when calcined over 900 °C. The particle size increased with the calcination temperature. The particle size was 15~45 nm and 60~80 nm for amorphous and crystal forms, respectively. The excitation and emission spectra of materials are all affected by phase structure, calcination temperature and Eu^{3+} doping concentration. For $Y_{2-x}SiO_5:Eu_x$ nanocrystal samples, in excitation spectra the charge transfer state (CTS) in crystal state absorption peak appeared red-shifted obviously compared with that in amorphous form, and in emission spectra the strong emission peak corresponding to $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition was observed and its intensity increased and decreased, respectively, with the calci-

收稿日期: 2007-01-08。收修改稿日期: 2007-04-15。

国家自然科学基金(No.50472038, 90606011)和教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目(NCET-04-0588)资助。

*通讯联系人。E-mail: hongyaoxu@dhu.edu.cn; Tel: 021-62373721

第一作者: 光善仪, 副教授, 硕士生导师; 研究方向: 新型光学材料和功能纳米材料研究。

nation temperature for amorphous samples and crystal samples, at the same time two novel sharp emissions peaks were found at longer wavelength and became stronger with particle size. The spectra with respect to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition splitted into sharp triple peaks, but the emission spectra corresponding to $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition was almost not affected by the crystal phase and the particle size. While in the crystal $Y_{2-x}SiO_5:Eu_x$ of 60~80 nm, the luminescence intensities of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transitions were influenced by Eu^{3+} doping concentration, when the Eu^{3+} doping concentration was at $x=0.4$, the luminescence intensity was the strongest.

Key words: $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$; nano-meter material; luminescence

稀土发光材料在显示器、激光和生物学等多种领域得到广泛应用。稀土掺杂发光材料尤其纳米发光材料, 由于与常规尺寸材料相比具有许多独特的性能, 如高发光效率、高猝灭浓度和寿命等, 引起人们广泛兴趣。 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 是一种新型优良发光体, 在高密度时域和频域光存储方面有重要的应用价值^[1]。近年来人们对 $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 纳米材料中占据不同格位的 Eu^{3+} 之间的能量传递及猝灭效应^[2,3]进行了研究, 探讨了 SiO_2 介质中 Y_2O_3 含量对 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米晶发光性能影响^[4-8], 发现纳米发光材料具有更高的猝灭浓度。近年来稀土 Eu^{3+} 掺杂的发光材料一直是研究的热点, 然而稀土 Eu^{3+} 掺杂纳米发光材料中掺杂含量与相结构对发光性能及发光机理的影响仍有待深入研究^[9-12]。本工作采用溶胶-凝胶法制备了纳米 $Y_{2-x}SiO_5:Eu_x$ 稀土掺杂纳米发光材料, 研究其相结构、煅烧温度及 Eu^{3+} 掺杂浓度对发光性能影响, 并对其发光机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 样品制备

纳米粉体 $Y_{2-x}SiO_5:Eu_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 发光材料采用溶胶凝胶法制备。原料为 99.99% 的 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、分析纯的正硅酸乙酯。按 $Y_{2-x}SiO_5:Eu_x$ 分子式进行原料用量配比。典型过程如下: 将 1.782 6 g 的 Y_2O_3 和 0.703 8 g 的 Eu_2O_3 溶于 2 mol·L⁻¹ HNO_3 中, 所得溶液 60 °C 搅拌条件下逐滴加入到 10 mL 的 1 mol·L⁻¹ 正硅酸乙酯乙醇溶液中, 滴加完毕后, 调节 pH 值为 1, 恒温搅拌 60 min。取出倒入密封容器中 60 °C 恒温 72 h 制成凝胶。将凝胶置于 80 °C 的恒温干燥箱中烘干, 将干凝胶研磨成粉末后置于马弗炉内, 分别在 550、700、800、900、1 000 和 1 100 °C 煅烧 3 h 得 $Y_{1.6}SiO_5:Eu_{0.4}$ 样品。

1.2 样品的测试

样品的物相采用 DX-2000 型 X 衍射仪检测, 其

中 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 18\ nm$, 电压 35 kV, 电流 25 mA, 扫描速度 $0.06^\circ \cdot s^{-1}$, 扫描范围 $2\theta: 10^\circ \sim 70^\circ$ 。采用 JEM-100SX 型透射电镜观察样品形貌。红外谱图由 Nicolet Nexus 870 型傅里叶红外光谱仪测得, KBr 粉末压片, 分辨率 $2\ cm^{-1}$ 。样品的激发光谱和发射光谱用日本岛津 RF-5301PC 型荧光分光光度计室温下 FLUOROLOG-3-TAU 型荧光仪检测荧光衰减曲线, 并采用单指数拟合计算出样品的荧光寿命。

2 结果与讨论

2.1 纳米 $Y_{1.6}SiO_5:Eu_{0.4}^{3+}$ 的结构分析

图 1 是在不同温度煅烧后所得样品的 X 射线衍射图。从图 1 可以看出, 当煅烧温度低于 900 °C 时, 得到的 $Y_{1.6}SiO_5:Eu_{0.4}^{3+}$ 样品, 主要呈现一个宽的衍射峰, 材料呈现非晶态结构。当煅烧温度在 900 °C 以上时, 则样品由非晶态转变为晶态, 呈现出单斜晶系的 Y_2SiO_5 特征衍射峰, 其 d 值的强度分布均与 PDF 卡片 41-0004 相吻合^[13] ($a=0.901\ 2\ nm$, $b=0.697\ 9\ nm$, $c=0.663\ 0\ nm$, $\beta=106.7^\circ$), 空间群为 $P2_1/c$ 。表明 Eu^{3+}

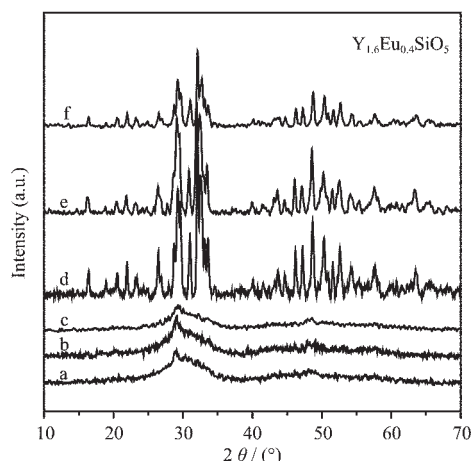


图 1 在不同条件下煅烧所得样品 $Y_{1.6}SiO_5:Eu_{0.4}$ X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of $Y_{1.6}SiO_5:Eu_{0.4}$ samples at different calcination temperatures

离子已进入 Y_2SiO_5 的晶格中。这可能因为 Eu^{3+} 和 Y^{3+} 的离子半径相近, 电荷相同, Eu^{3+} 取代 Y^{3+} 进入晶格后, 不会引起晶格常数很大变化。所以, 所得样品晶型仍为单斜相的晶体结构, 说明 Eu^{3+} 取代了 Y^{3+} 进入 Y_2SiO_5 晶格, 没有改变晶体结构。根据谢乐公式对 XRD 图上衍射峰的半高宽分析, 结果表明晶态样品的平均晶粒大小为 22~30 nm。

图 2 是 550~1 100 °C 温度条件下煅烧后所得样品的透射电镜照片。从图 2 中 a~c 可以看出, 在

900 °C 以前, 粒径为球形, 大小较均匀, 并发现随温度升高粒径逐渐增大。如 550 °C 时平均约 15 nm, 分布相对较集中; 800 °C 时颗粒平均大小 45 nm; 900 °C 时材料由无定型结构转变为晶体结构, 颗粒呈现聚集现象, 形貌也从非晶态的球形变成晶态的不规整结构, 这可能与多晶堆积有关, 且随着煅烧温度升高, 颗粒增大, 同时粒径分布较宽, 平均粒径大小 60~80 nm, 而 XRD 结果显示晶粒大小为 22~30 nm, 进一步证明纳米颗粒有几个晶粒聚集产生的。

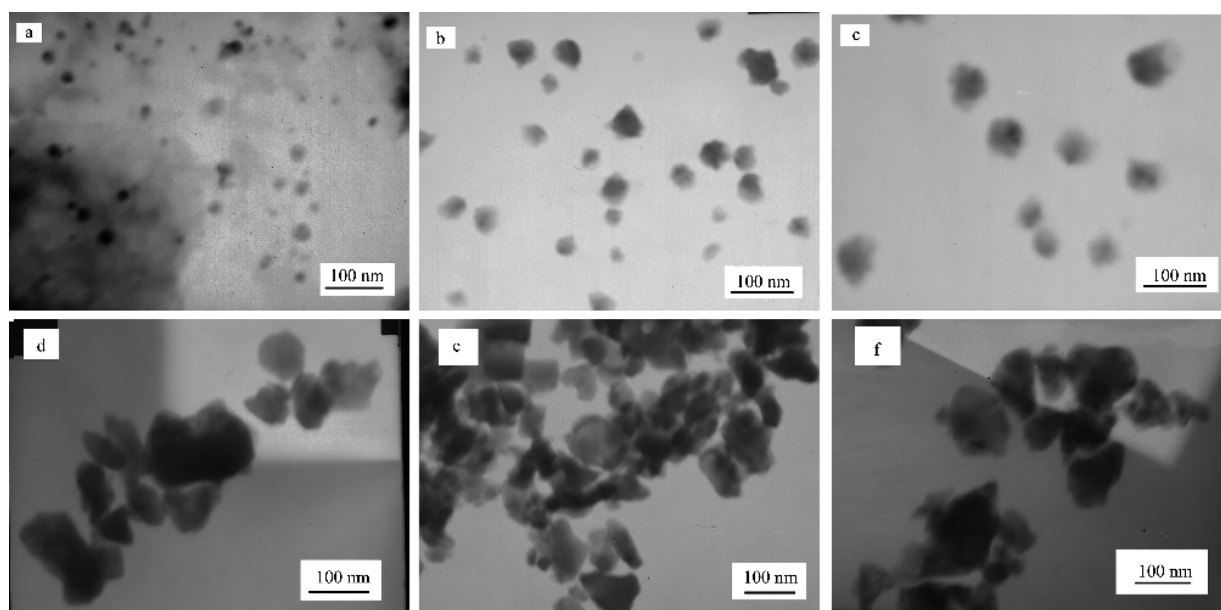


图 2 在不同条件下煅烧所得样品 $Y_{1.6}SiO_5:Eu_{0.4}$ 纳米颗粒的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of $Y_{1.6}SiO_5:Eu_{0.4}$ nanoparticles at different calcination temperatures

图 3 是 $Y_{1.6}SiO_5:Eu_{0.4}$ 在 550~1 100 °C 下煅烧后所得红外谱图。3 430 cm^{-1} 为 O-H 基伸缩动峰, 随着温度的升高逐渐减弱, 1 640 cm^{-1} 是表面吸收微量水

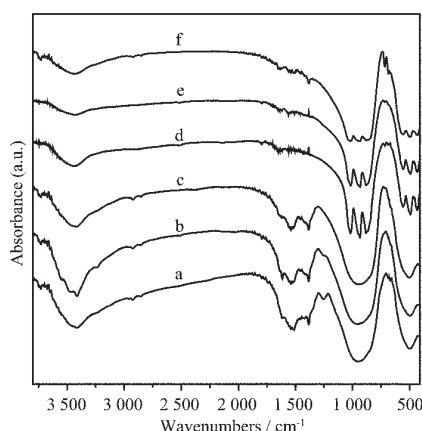


图 3 在不同条件下煅烧所得样品 $Y_{1.6}SiO_5:Eu_{0.4}$ 的红外光谱

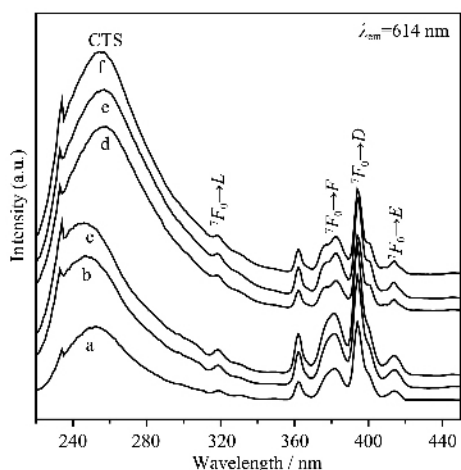
Fig.3 FTIR spectra of $Y_{1.6}SiO_5:Eu_{0.4}$ samples at different calcination temperatures

的 O-H 弯曲振动峰, 当温度达到 900 °C 时逐渐消失, 943 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的振动吸收带, 当煅烧温度达到 900 °C 以后, 材料逐渐由非晶态转变为晶体结构, 呈现出精细的晶体结构特征吸收, 如 943 cm^{-1} Si-O-Si 振动吸收峰呈现出裂分现象, 由单重峰分裂出 3 个尖峰, 1 012 cm^{-1} 处为不对称 Si-O-Si 振动吸收带^[14-18], 877 cm^{-1} 为 Si-O 面内弯曲振动吸收带; 同时 497 cm^{-1} 吸收峰也裂分为晶体特征吸收的双重峰, 这与 XRD 结果是一致的, 进一步证明 900 °C 以上材料主要呈晶态, 低于 900 °C 材料主要为无定型。

2.2 光谱性质

图 4 为室温条件下, 监测波长为 614 nm 时, $Y_{1.6}SiO_5:Eu_{0.4}$ 在不同温度条件下样品的激发光谱。从图 4 可以看出, 当样品为非晶态时, 激发光谱属带状光谱, 当温度从 550 °C 升到 800 °C, 也即纳米颗粒大小由 15 nm 增到 45 nm 时, 其激发峰的峰型基本不变, 仅电荷迁移态吸收随颗粒增大呈现蓝移。当材料

从非晶态转变为晶态结构时, $4f$ 能级明显发生分裂, Eu^{3+} 的激发峰较非晶态数目增多。如 ${}^7F_0 \rightarrow F$ 由单峰分裂成双峰, 相应于 Eu^{3+} 的电荷迁移态 CTS 的激发光谱明显红移(非晶态电荷迁移带峰值约为 252 nm, 而晶态电荷迁移带峰值约为 261 nm)。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, 晶态时较低能量的 CTS 的占据比例变大^[4]。同时也发现在晶态结构中 CTS 随颗粒增大呈现蓝移现象, 这与非晶态时颗粒大小影响是一致的。



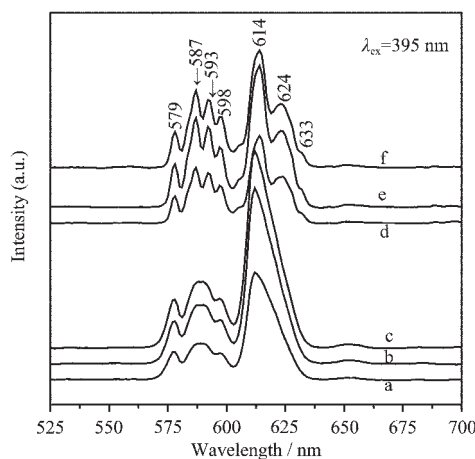
Calcination temperature: a: 500 °C; b: 700 °C; c: 800 °C; d: 900 °C; e: 1000 °C; f: 1100 °C

图 4 在不同条件下煅烧所得样品 $\text{Y}_{1.6}\text{SiO}_5\text{:Eu}_{0.4}$ 的激发光谱

Fig.4 Excitation spectra of $\text{Y}_{1.6}\text{SiO}_5\text{:Eu}_{0.4}$ samples at different calcination temperatures

图 5 为 $\text{Y}_{1.6}\text{SiO}_5\text{:Eu}_{0.4}$ 在不同温度下煅烧所得样品的发射光谱。测试温度为室温, 激发光波长为 395 nm。图中发射光谱分别对应于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁^[20]。对应于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 跃迁在 579 nm 呈现一个强的发光峰, 当材料制备温度从 550 °C 到 1100 °C, 材料结构从非晶态到晶态, 峰位和强度基本不变; 而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁, 其发光光谱受材料结构影响较大, 当制备温度在 900 °C 以前材料结构为非晶态(图 5 中样品 a,b,c), 荧光光谱呈现宽的带状结构, 发射峰随纳米颗粒增大呈蓝移现象(图 5), 当材料从非晶态转变成晶态, 发光峰变成三重锐峰, 峰值分别位于 587、593 和 598 nm, 也进一步证实材料结构从非晶态到晶态的转变, 与 XRD 结果是一致的。而在晶体结构中纳米颗粒大小对于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 发射光谱未见有明显影响, 而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁发射光谱, 在 800 °C 以前非晶态时发射光谱仅呈现一个强的单峰位于 612 nm; 当材料制备温度超过 900 °C,

材料由非晶态转变到晶态时, 位于 612 nm 的荧光峰向长波方向红移, 相对强度明显变弱, 同时在长波段呈现新的发光峰, 分别位于 624 和 633 nm, 且峰相对强度随纳米颗粒大小增大而增强。显然当材料呈现晶态结构时, $4f$ 能级明显发生分裂, 这与规整晶态结构具有更精细能级结构是一致的。同时我们也发现在无定型态时, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射峰相对于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 呈现出更强的发光强度, 而随样品从非晶态转变为晶态结构后, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射峰相对变弱, 而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁发射相对增强, 说明晶态结构中 Eu^{3+} 主要处于反演中心格位, 而在非晶态结构中, Eu^{3+} 主要处于无反演中心格位^[19-21]。另外, 1 000 °C 以下, 晶态和非晶态样品中, 相应的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁发射的强度均随煅烧温度的升高而增强, 这与材料的粒径的变化趋势一致。说明伴随煅烧温度的提高, 颗粒内部的缺陷减少, 同时粒径的增大也有助于减少材料的表面猝灭中心, 从而降低了无辐射弛豫的几率。然而, 当煅烧温度提高到 1 100 °C, 材料的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁发射的强度均明显降低, 这可能因为在此温度下煅烧后, 材料的晶体结构发生一定程度的畸变, 使得晶体内部出现更多的缺陷, 阻碍了能量的传递, 降低辐射跃迁的几率。



Calcination temperature: a: 500 °C; b: 700 °C; c: 800 °C; d: 900 °C; e: 1000 °C; f: 1100 °C

图 5 在不同条件下煅烧所得样品 $\text{Y}_{1.6}\text{SiO}_5\text{:Eu}_{0.4}$ 的发射光谱

Fig.5 Emission spectra of $\text{Y}_{1.6}\text{SiO}_5\text{:Eu}_{0.4}$ samples at different calcination temperatures

为了证明上述观点, 我们测试了不同温度下煅烧所得样品 $\text{Y}_{1.6}\text{SiO}_5\text{:Eu}_{0.4}$ 中 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁荧光衰减, 对 6 种样品的衰减曲线都进行了单指数拟合, 拟合的结果见图 6A 和图 6B。从图 6 可以看到,

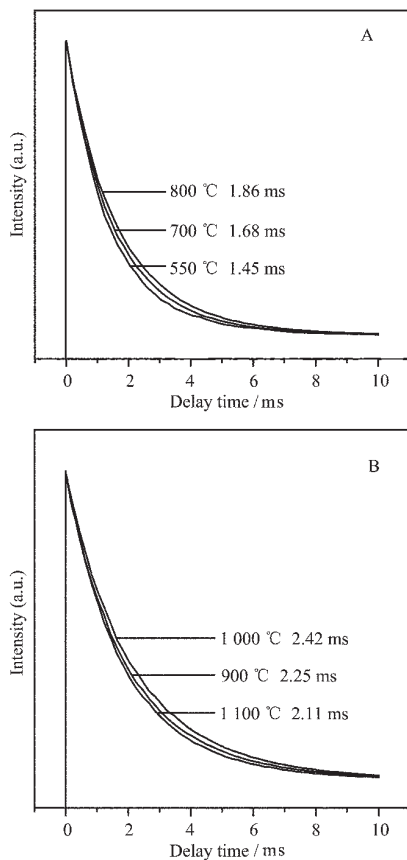


图6 在不同条件下煅烧所得样品 $\text{Y}_{1.6}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.4}$ 中 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (613 nm) 跃迁荧光衰减曲线及拟合荧光寿命

Fig.6 Delay curve and fitting life time for ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (613 nm) of Eu^{3+} transition in $\text{Y}_{1.6}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.4}$ samples at different calcination temperatures

在不同温度下煅烧得到的晶态和非晶态样品中 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0$ 能级的寿命与发射光谱中相应的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 发光强度的规律一致, 即非晶态样品的寿命随煅烧温度的升高而延长, 说明在此过程中降低了无辐射弛豫导致的能量损失, 对辐射跃迁没有太大影响, 因此发射光谱中看到的辐射分支并没有发生变化, 而荧光的强度明显改变; 对于晶态样品当煅烧温度达到 1100 °C 时, 荧光寿命和发射光谱中相应的发光强度情况一样, 出现了缩短的现象, 说明当煅烧温度过高反而导致无辐射弛豫的几率增大。然而, 比较晶态和非晶态样品的荧光寿命与发射光谱中相应的发光强度, 看出虽然晶态结构的荧光寿命均比非晶态长, 而样品中源于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁的发光强度并非全部高于非晶态, 说明晶态结构中 Eu^{3+} 主要处于反演中心格位, 而在非晶态结构中, Eu^{3+} 主要处于偏离反演中心格位, 因此发射光谱中看到晶态结构的辐射发生变

化, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁发射相对增强, 与图 5 结果一致。

图 7 为 1000 °C 煅烧所得 $\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的发射光谱, 室温下测试, 激发光波长为 395 nm。从图 6 可以看出, 当 $x = 0.4$ 时, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁产生发射峰的强度均最强, $x = 0.6$ 时, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 发射峰的强度开始下降, 到 $x = 0.8$ 时, 样品的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 发射峰的强度很弱。

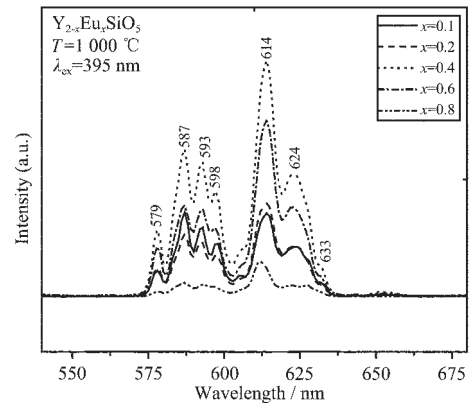


图7 在 1000 °C 条件下煅烧不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的发射光谱

Fig.7 Emission spectra of different Eu^{3+} doping concentration $\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) prepared at 1000 °C

从图 8 进一步可看到, $\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ 晶体在 $x = 0.4$ 呈现最大发光强度, 这远大于常规尺寸 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 中 $x = 0.2$ 的猝灭浓度值, 类似结果在吕少哲等的研究中也发现^[3], 这可能是由于纳米材料中能量共振传递被纳米颗粒边界阻断以及猝灭中心在各个纳米晶内分布的涨落导致。

在 $\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ 材料中, 在发光中心浓度较低时 ($x < 0.1$), 可近似把发光中心看作孤立的, 从而一些在猝灭中心附近的发光中心能把能量传递到猝灭中心。这时发光中心浓度猝灭可以忽略。当发光中心 Eu^{3+} 浓度较高时 ($x > 0.1$), 晶体内发光中心会与相比邻形成一个“能量传递网”, 因为 Eu^{3+} 辐射跃迁 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 是自旋禁戒的, 对应的发光跃迁几率远远小于与相比邻的发光中心之间的能量传递几率, 因此, 发生中心能量传递频繁。因而能量很容易从一个发光中心传到另一个发光中心, 传递过程导致能量消耗, 最终产生浓度猝灭。而纳米晶粒中, 发光中心的能量共振传递由于边界而被局限在单个纳米晶内, 从而阻碍能量传递, 因此掺杂 Eu^{3+} 纳米材料的猝灭浓度同掺杂的体块材料相比呈现升高的现象。同时我们认为颗粒大小与形状不均匀性以及猝灭中心在各个纳米

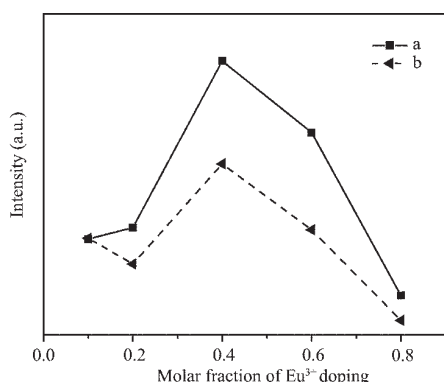


图 8 激发光波长为 395 nm, 1000 °C 煅烧不同 Eu^{3+} 掺杂浓度 $\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的 (a) $5D_0 \rightarrow 7F_1$ (587 nm) 和 (b) $5D_0 \rightarrow 7F_2$ (614 nm) 发射峰强度曲线

Fig.8 Intensity for $\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) of different Eu^{3+} doping concentration calcined at 1000 °C under 395 nm UV excitation by monitoring the emissions of (a) $5D_0 \rightarrow 7F_1$ (587 nm) and (b) $5D_0 \rightarrow 7F_2$ (614 nm)

晶内分布的涨落是导致猝灭浓度升高的另一个重要原因。由此我们认为制备颗粒大小与结构均匀以及减小颗粒尺寸,将可能使猝灭浓度进一步提高。

3 结 论

在凝胶法制备 $\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 中, 煅烧温度 900 °C 以下材料主要呈现无定型结构, 在 900 °C 以上主要呈现晶态结构, 随制备温度升高材料中纳米颗粒大小增大, 非晶态时颗粒主要呈相对均匀球型结构, 在晶态时随着晶粒生长聚集成不规整结构形貌, 颗粒大小达 60~80 nm。非晶态时, $5D_0 \rightarrow 7F_2$ 跃迁为强的单峰, 在结晶态时发射峰强度降低, 在长波段呈现新的发光峰; 在非晶态时, 随纳米颗粒增大, $5D_0 \rightarrow 7F_1$ 发射强度增加, 在晶态时, $5D_0 \rightarrow 7F_1$ 也裂分为三重锐峰分别位于 587、593 和 598 nm, 且发光强度相对增强, 说明晶态结构中 Eu^{3+} 主要处于反演中心格位; 而在非晶态结构中, Eu^{3+} 主要处于无反演中心格位。在 1000 °C 以下煅烧所得材料的荧光寿命随煅烧温度升高呈延长趋势, 说明在此过程中降低了无辐射弛豫导致的能量损失。另外, 在 60~80 nm 纳米 $\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 晶体中, 荧光猝灭浓度为 0.4, 显著大于体块材料。

参考文献:

[1] Mitsunaga M, Yano R, Uesugi N. *Opt. Lett.*, **1991**, **16**:1890

~1892

- [2] YIN Min(尹 民), LOU Li-Ren (楼立人), ZHANG Wei-Ping (张慰萍), et al. *Wuli Xuebao (Chin. Phys. Soc.)*, **1998**, **47**(7): 1207~1212
- [3] YIN Min(尹 民), LOU Li-Ren (楼立人), ZHANG Wei-Ping (张慰萍), et al. *Faguang Xuebao (Chin. J. Lum.)*, **1998**, **19**(3): 216~220
- [4] LU Shao-Zhe(吕少哲), ZHANG Ji-Shen(张继森), ZHANG Jia-Hua(张家骅), et al. *Faguang Xuebao (Chin. J. Lum.)*, **2005**, **26**(3):365~368
- [5] YAN Chun-Hua, SUN Ling-Dong, LIAO Chun-Sheng, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **82**:3511~3513
- [6] YANG Lin-Mei(杨林梅), SONG Hong-Wei(宋宏伟), YU Li-Xin(于立新), et al. *Faguang Xuebao (Chin. J. Lum.)*, **2004**, **25**(6):710~714
- [7] PENG Hong-Shang(彭洪尚), SONG Hong-Wei(宋宏伟), CHEN Bao-Jiu(陈宝玖), et al. *Faguang Xuebao (Chin. J. Lum.)*, **2004**, **25**(6):710~714
- [8] LIU Chun-Xu(刘春旭), ZHANG Jia-Hua(张家骅), LU Shao-Zhe(吕少哲), et al. *Faguang Xuebao (Chin. J. Lum.)*, **2004**, **25**(2):193~196
- [9] FU Zuo-Ling, ZHOU Shi-Hong, YU Ying-Ning, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:23320~23325
- [10] Yu M, Lin J, Fang J. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:173~179
- [11] Ghosh P, Patra A. *Langmuir*, **2006**, **22**:6321~6327
- [12] PAN Guo-Hui, SONG Hong-Wei, XUE Bai, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**:4526~4532
- [13] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (ASTM), file No.41~0004
- [14] WEI Zheng-Gui, SUN Ling-Dong, LIAO Chun-Sheng, et al. *J. Phys. Chem.*, **2002**, **106**:10610~10617
- [15] LIU Gui-Xia, HONG Guang-Yan, SUN Duo-Xian. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, **278**:133~138
- [16] Ren M, Lin J H, Dong Y, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**: 1576~1580
- [17] Denning J H, Ross S D. *Spectrochim. Acta, Part A*, **1972**, **28**:1775~1785
- [18] XU Hong-Yao(徐洪耀), WANG Xian-Biao(王献彪), WU Zhen-Yu(吴振玉). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2006**, **27**(1):104~107
- [19] WU Chang-Feng, QIN Wei-Ping, QIN Guan-Shi, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **82**:520~522
- [20] XUE Shao-Lin(薛绍林), CHEN Ling-Bing(陈凌冰), XIE Li-Ming(谢黎明). et al. *Fudan Daxue Xuebao (Journal of Fudan University)*, **1999**, **38**(4):401~404
- [21] Ewa M. Goldys, Krystyna Drozdowicz-Tomsia, Sun Jinjun, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:14498~14505