

# 分散在 SiO<sub>2</sub> 中的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶的光学性质

吕少哲, 张继森, 张家骅

(中科院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033)

**摘要:** (采用正硅酸乙酯为 SiO<sub>2</sub> 的先驱体, 采用 Sol-Gel 法制备了分散在 SiO<sub>2</sub> 基质中的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶发光材料, 研究了材料在不同退火温度下 Eu<sup>3+</sup> 稀土离子的光学性质。发射光谱表明随着退火温度的不同, 光谱发生了明显变化, 并特别地分析了样品在 1 300℃ 退火温度下, 平均粒径 50 nm 颗粒样品的发光特性, 实验结果表明, 在这种发光材料中 Eu<sup>3+</sup> 占居 4 种格位和 1 种表面态。)

**关键词:** 溶胶-凝胶; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶; Eu<sup>3+</sup> 发光

**中国法分类号:** O482.31

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2004)S3-301-04

## 1 引言

溶胶-凝胶(Sol-Gel)过程作为制备纳米材料的 1 种快速、低成本的化学方法已经引起了人们的普遍重视。目前, 这种技术方法已经广泛的用在各种纳米晶光学材料的合成中, 而且用这种方法制备的光学材料已经应用在一些光学器件上, 如荧光照明, 显示技术, 光通信等方面<sup>[1]</sup>。1987 年, Rabinovich<sup>[2]</sup>等人采用稀土硝酸盐(Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)和正硅酸乙酯(TEOS)为原料, 利用 Sol-Gel 法在石英玻璃基片上成功地制备出了 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Tb<sup>3+</sup> 阴极射线发光薄膜; 至此以后有关 Sol-Gel 法制备稀土发光材料的报道越来越多, 材料的用途也由阴极射线发光扩展到光致发光和 X 射线发光。人们认识到分散在透明的介质, 如不定形 SiO<sub>2</sub> 中的纳米晶能保持稳定并且表面能够被修饰, 因此近十年来, 溶胶-凝胶技术制备的纳米 SiO<sub>2</sub> 包复纳米晶发光材料应用于各相关领域的研究受到广泛的重视。

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 稀土材料具有很高的量子发射效率, 在紫外光激发下能够发出很强的红色荧光, 是理想的节能灯用三基色材料。然而, 当该粒子的粒径进入几个纳米量级时发光效率开始明显下降。显然, 随着粒径的减小比表面急剧增加, 导致表面原子数增加; 表面效应不可忽视。光学光谱技术是研究材料中局域结构变化的重要手段之一, 尤其是格位选择激发光谱可以用来进行详细的研究发光材料中局域结构变化对其发光性质的影响。本实采用正硅酸乙酯为 SiO<sub>2</sub> 的先驱体, 采用 Sol-Gel 法制备了分散在 SiO<sub>2</sub> 基质中的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶发光材料, 对其光学性能进行了研究。

## 2 实验内容

本实验所研究的样品, 系采用 Sol-Gel 法制备; 合成原料分别为 99.99% 的 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及分析纯的正硅酸乙酯。将 1% mol 的 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和一定量的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶于硝酸(HNO<sub>3</sub>)并加入去离子水溶解, 然后将正硅酸乙酯溶于无水乙醇中; 将 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液与正硅酸乙酯无水乙醇溶液混合, 搅拌均匀并用 HNO<sub>3</sub> 调节 pH=1~2, 再经过沉化使之成为凝胶; 再在烘箱中加热 80℃ 约 8 h 后, 成为干凝胶, 最后分别在 800℃, 1 000℃, 1 200℃, 1 300℃ 温度下灼烧退火。样品的结构分析是用透射电子显微镜(TEM)。发射光谱用 YAG:Nd 泵浦的三倍频 355 nm 激光波长激发样品得到, 在 200 nm~400 nm 范围内的激发光谱用 F-4500 荧光分光光度计完成。Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>0</sub> 跃迁的激发光谱及格位选择激发光谱用 YAG:Nd 泵浦的 R610 染料激光激发样品, 并通过 SPEX-1403 双光栅单色仪分光和 R955 光电倍增管以及 162 信号平均器测量获得。

## 3 实验结果和讨论

图 1 给出了在 1 300℃ 退火后分散在 SiO<sub>2</sub> 中的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶粒子 TEM 图像, 从中可以看到颗粒具有球形形貌, 平均粒径约 50 nm。

图 2 是监测样品的 611 nm 发射, 在 200 nm~400 nm 范围内不同灼烧温度下的激发光谱。在 240 nm 的吸收是电荷迁移带(CTB), 峰值在 210 nm 附近的激发带为基质激发带, 这是电子从氧的 2p 价带向钇的(5d6s)

收稿日期: 2004-05-20

基金项目: 国家自然科学基金课题资助(10274083)

作者简介: 吕少哲, 女, 1953 年生, 研究员, 中科院长春光机与物理研究所, 吉林 长春 130033, 电话: 0431-6176306

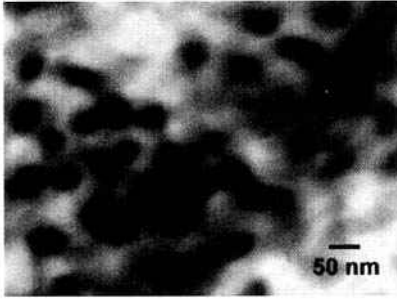


图 1 分散在 SiO<sub>2</sub> 中的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶粒子 TEM 图像

Fig.1 TEM image of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles scattered in SiO<sub>2</sub>

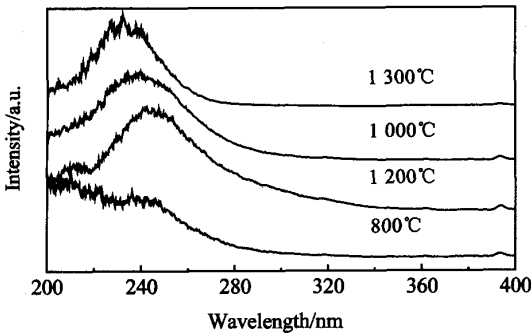


图 2 监测 611 nm 发射样品在不同灼烧温度下的激发光谱

Fig.2 Excitation spectra of sample calcined at different temperatures for the 611 nm emission

导带跃迁形成的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基质吸收带(HB)<sup>[3]</sup>。从图 2 中可以看出在 800℃灼烧时 HB 吸收带最强,说明仅仅部分 Eu<sup>3+</sup>离子进入晶格,其余大部分可能仍然处于 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的表面;XRD 实验分析表明,在这个温度下样品是以非晶态的形式存在。随着温度的升高,在 1200℃以上,电荷迁移带变强,谱峰变窄。这说明随着温度的提高 Eu<sup>3+</sup>离子完全进入 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格占据了 Y<sup>3+</sup>位置。从图 2 中还看到,随着退火温度的提高 CTB 峰位置蓝移,这和颗粒尺寸变化有关,也就是说与表面态效应有关。图 3 给出了用 355 nm 激光波长激发,在 77 K 温度下测量的不同灼烧温度下样品的发射光谱。从图中看到退火温度在 800℃时 Eu<sup>3+</sup>离子光谱仍为一宽谱带,这进一步表明 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米粒子是处在 1 种非晶状态;尽管在 1000℃时无序态还占有很大比例,但已经看到 16393 cm<sup>-1</sup>, 16286 cm<sup>-1</sup> 2 条 Eu<sup>3+</sup>的特征谱线,并随着温度的升高,明显的看到 Eu<sup>3+</sup>的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 发射增强,进一步说明了由非晶态向晶态的转变。实际上根据 XRD 分析,在 1000℃时已经出现了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相的特征衍射,而超过 1000℃时,又出现了明显的 α-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶相的特征衍射峰。

温度升高后 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=0, 1, 2) 呈现出明显的锐线,这是由于晶体场作用和周围环境对称性的改变引起,这在 266 nm 激光波长激发下的发射光谱也得到类似的结果。另外,从图 3 看到的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub> 的发射,不止一条谱线,说明 Eu<sup>3+</sup>不只存在于 1 种环境。为了进一步确认 Eu<sup>3+</sup>所处能级位置,进行了 <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>0</sub> 跃迁范围内的激发谱和格位选择激发谱测量。

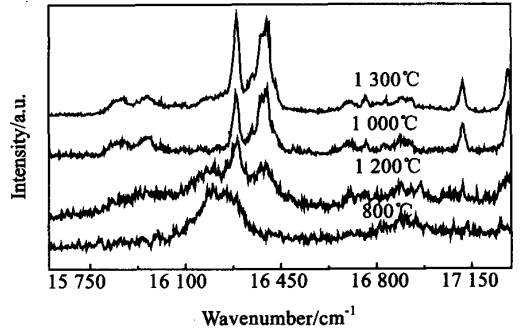


图 3 77 K 温度下测量的不同灼烧温度样品的发射光谱

Fig.3 The emission spectra of samples calcined at different temperatures at 77 K

图 4 是在 77 K 测量温度下监测 16366 cm<sup>-1</sup> 发射 <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>0</sub> 的不同灼烧温度的激发光谱和体材料的激发光谱。光谱表明随退火温度的增加 Eu<sup>3+</sup>的能级特征谱越来越强,激发谱出现了明显的 3 个峰。在 800℃温度灼烧是以 1 种非晶态存在,所看到的是峰值位于 578.4 nm 处 1 个宽带发射,随着 Eu<sup>3+</sup>退火温度的增加在 1000℃时出现了 580.3 nm 和 587.4 nm 的可以观察到的峰。它与标准样品立方相的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 的谱峰位置 <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>0</sub> 的跃迁峰是一样的,说明 Eu<sup>3+</sup>在这个温度下已经占居晶格的趋势。根据 XRD 结果分析,在 1000℃时已经出现了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相的特征衍射,这个激发谱和 X 衍射结果是一致的。在 1200℃~1300℃灼烧温度下,随温度升高明显看到 3 个能级位置,分别位于 578.4 nm, 579.4 nm, 580.5 nm。分析 X 衍射结果,在 1200℃~1300℃灼烧温度下已经形成了 α 相的 Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu, 由于相变谱峰发生变化。为了准确的确定 Eu<sup>3+</sup>在材料中所处的能级位置,即它的格位数,测量了在 1300℃灼烧温度下,测量温度 77 K 下,监测 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 不同发射位置的样品激发光谱。

图 5 给出了 1300℃灼烧温度 77 K 测量温度下的 <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>0</sub> 跃迁范围内激发光谱。监测的是 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 发射。监测波数分别是 16430 cm<sup>-1</sup>, 16385 cm<sup>-1</sup>, 16274 cm<sup>-1</sup>, 16103 cm<sup>-1</sup>, 16062 cm<sup>-1</sup>, 从谱图上看存在着多种格位。说明 Eu<sup>3+</sup>处在几种不同的环境中,至少是 4 种格

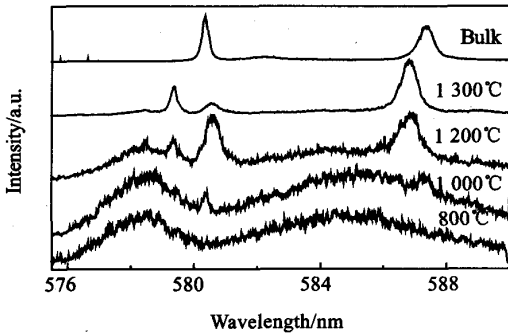


图 4 监测 16 366 cm<sup>-1</sup> 的发射, 样品在不同灼烧温度下纳米材料和体材料的激发光谱

Fig.4 Excitation spectra of bulk and nanocrystal calcined at different temperatures for 16 366 cm<sup>-1</sup> emission

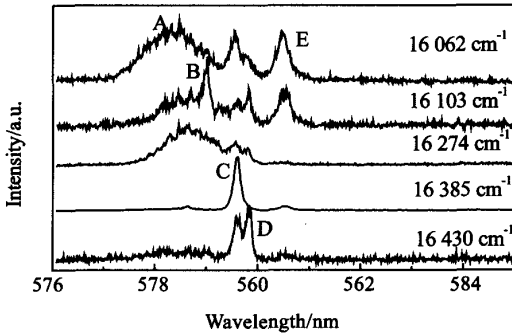


图 5 监测 ⁵D<sub>0</sub>-⁷F<sub>2</sub> 发射样品在 77 K 下的激发光谱

Fig.5 Excitation spectra of samples for ⁵D<sub>0</sub>-⁷F<sub>2</sub> emission at 77 K

位。把激发谱中 578.84 nm 附近的峰记为 A, 在 579.04 nm 的峰记为 B。在 579.56 nm 激发下记为格位 C, 而在 579.88 nm 激发峰称之为 D, 另外在 580.46 nm 记为 E。为了进一步确认所处的能级位置, 对 1 300°C 灼烧温度下的样品在 77 K 温度下测量了格位选择激发谱。

图 6 是 ⁵D<sub>0</sub>-⁷F<sub>1</sub>, ⁵D<sub>0</sub>-⁷F<sub>2</sub> 的激光选择激发谱, 激发波长分别对应图 5 中的 A, B, C, D, E。明显的看到 Eu<sup>3+</sup> 存在于 5 种环境。根据文献[4], 在 α-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中, Y<sup>3+</sup> 所处有 4 个不同的格位, Eu<sup>3+</sup> 在这 4 个格位上都有占居的可能性, 从图 6 中看到的 B, C, D, E 4 个不同的格位, 作者认为是 Eu<sup>3+</sup> 分别占居这 4 个格位引起的。格位 A 谱峰较宽, 而且 ⁵D<sub>0</sub>-⁷F<sub>1</sub> 发射较弱, 对称性较差, 作者认为是与无序有关, 可能由于表面态引起的。稀土离子能级在晶体场中劈裂, 劈裂数目和大小

由晶体场对称性和强度决定, 稀土离子特别是处在中心和表面的离子, 受到不同的晶场作用, 能级位置及劈裂数目可能有明显的不同。这些因素导致谱线非均匀加宽, 甚至出现体材料中没有的新谱线。更深入的研究需进行不同浓度的实验验证。

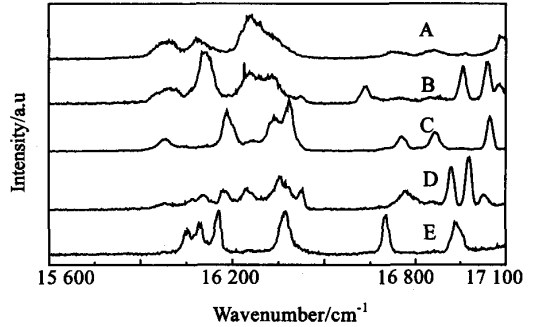


图 6 在 77 K 相应于图 5 中不同位置激发样品的发射光谱  
Fig.6 Emission spectra of samples corresponding to different excitation positions in fig.5 at 77 K

### 4 结 论

发射光谱说明了不同灼烧温度发光中心的形成, 随灼烧温度提高 Eu<sup>3+</sup> 离子进入晶格状态, 结晶性变好, 发光增强; 在 1 000°C 时以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的立方相形态为主, 1 200°C 开始形成 α-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。Sol-Gel 方法制备材料颗粒随退火温度提高无明显长大而发光增强, 也说明了用这种方法制备纳米发光材料可以起到对样品表面进行修饰的作用; 对分散在 SiO<sub>2</sub> 基质中的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶发光材料存在 1 种表面态和 4 种不同格位。

### 参考文献 References

[1] John D, Mackenzie Donald, Ulrich R. *SPIE*[J],1990, 1328: 2~13  
 [2] Morlotti R. *Mat Chem Phys*[J], 1992, 31: 173~174  
 [3] Tomiki T, Tamashiro J, Tanahara Y et al. *Phys Soc Jpn*[J], 1986, 55: 4 543~4 549  
 [4] Zhang Weiwei(张巍巍), Zhang Weiping(张慰萍), Yan Kuo(闫阔) et al. *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 1996, 20(2): 97~101

## Optical Properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanocrystal Dispersed in $\text{SiO}_2$

Lü Shaozhe, Zhang Jisen, Zhang Jiahua

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

**Abstract:** Optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$  have been studied in different annealing temperature. Preparation of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystal dispersed in  $\text{SiO}_2$  is obtained by Sol-Gel method using tetraethyl orthosilicate as precursor. The material is characterized by X-ray diffraction and laser-excited luminescence spectroscopy. The fact that the emission spectra have obvious change with different annealing temperature is verified in experiment. Specially 50 nm grains on average luminescence material annealed at 1300°C are studied. The result is that  $\text{Eu}^{3+}$  can occupy 4 sites and a surface state.

**Key words:** Sol-Gel ;  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystal;  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence

---

**Biography:** Lü Shaozhe, Professor, Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Changchun 130033, P.R.China, Tel:0086-431-6176306, E-mail:lusz@ciomp.ac.cn