

Ce、Pr 共掺 LSO 多晶薄膜的溶胶-凝胶法制备及其发光性能

张晓欣¹, 谢建军¹, 范灵聪¹, 林德宝¹, 陈旭², 施鹰¹

(上海大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 生命科学学院, 上海 200444)

摘要: 采用溶胶-凝胶法结合旋涂工艺在单晶硅(111)上制备了 Ce³⁺、Pr³⁺共掺杂的硅酸镧(Lu₂SiO₅)薄膜, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和荧光光谱(PL)对(Ce,Pr):Lu₂SiO₅ 薄膜的物相、表面形貌及发光性质进行了研究和表征。结果表明: 薄膜样品在 1000℃下形成了 A-Lu₂SiO₅ 纯相; 在 1100℃下形成了 B-Lu₂SiO₅ 纯相。经 1100℃煅烧后, 通过 SEM 可以观察到薄膜表面均匀、平整、无裂纹, 晶粒大小为 200~300 nm, 旋涂 10 层的薄膜厚度约为 320 nm。从 PL 谱中可以发现: 在共掺杂体系里, Pr³⁺在跃迁过程中, 有一部分能量传递给 Ce³⁺离子, 使 Ce³⁺产生特征能级跃迁, 并且使 Ce³⁺发射强度比单掺杂 Ce³⁺时的发射强度更强。

关键词: 溶胶-凝胶法; LSO 薄膜; 发光; 旋涂法; Ce³⁺, Pr³⁺共掺杂

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Fabrication and Luminescence Properties of Polycrystalline Ce, Pr Co-doped LSO Thin Films by Sol-Gel Method

ZHANG Xiao-Xin¹, XIE Jian-Jun¹, FANG Ling-Cong¹, LIN De-Bao¹, CHEN Xu², SHI Ying¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. School of Life Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Lutetium oxyorthosilicate (Lu₂SiO₅, LSO) films co-doped with Ce³⁺ and Pr³⁺ was synthesized on cleaned silicon (111) substrates by Sol-Gel route with a spin-coating technique. XRD patterns indicated that the films were crystallized into A-type Lu₂SiO₅ phase at 1000℃, followed by a phase transition to B-type Lu₂SiO₅ at 1100℃. SEM observations revealed that the surface of the films was smooth, homogeneous and crack-free when the samples were calcined under 1100℃. The average grain size of the crystal particles was 200-300 nm and the thickness of the thin film was about 320 nm when the coating layer number up to 10. The energy transference from Pr³⁺ to Ce³⁺ in Lu₂SiO₅ host was observed and discussed. The luminescence intensity of Ce³⁺ can be improved after Pr³⁺ co-doping.

Key words: Sol-Gel; Lu₂SiO₅ films; luminescence; spin-coating method; Ce³⁺, Pr³⁺ co-doping

稀土离子掺杂硅酸镧(Lu₂SiO₅, LSO)材料是一种综合性能优良的闪烁探测材料, 在核医学、高能粒子探测、安全检测等方面具有较大的应用前景^[1]。硅酸镧作为一种基质材料越来越受到重视, 其中稀土 Ce³⁺掺杂的 LSO 近年来得到了较广泛的研究,

Ce³⁺掺入 LSO 中, 取代 Lu³⁺在 LSO 晶格中的位置并作为一种发光源。目前关于 Ce:LSO 材料的研究, 无论是单晶、粉体、陶瓷还是薄膜都有报道, 主要是利用 Ce³⁺的 5d-4f 快荧光效应, 其衰减时间在 40 ns 左右^[2]。不过, 这些稀土离子掺杂的研究大都集中在

收稿日期: 2015-10-14; 收到修改稿日期: 2015-12-04

基金项目: 上海市科委科技基金(14520500300); 国家自然科学基金(51172139)

Shanghai Committee of Science and Technology, China (14520500300); National Natural Science Foundation of China (51172139)

作者简介: 张晓欣(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhangxx0914@163.com

通讯作者: 谢建军, 副教授. E-mail: xiejianjun@shu.edu.cn

单一稀土离子掺杂, 如: Tb:LSO^[3]、Eu:LSO^[4]和 Pr:Lu₃Al₅O₁₂^[5]等, 其理论研究已基本成熟。而目前两种或两种以上稀土离子的共掺杂显示诸多优势, 并逐渐受到重视, 如 Eu³⁺、Yb³⁺共掺杂^[6], Eu³⁺、Dy³⁺共掺杂^[7], Ce³⁺、Dy³⁺共掺杂^[8]等。但多种发光中心被掺杂到基质晶格中时, 中心离子如何配位、能量如何迁移、发光中心是否变化等尚不了解, 有必要进一步加以研究, 以开发利用具有多种功能的闪烁材料^[9]。

本研究结合旋涂工艺, 在单晶硅(111)衬底上成功制备出 Ce³⁺、Pr³⁺共掺杂的 LSO 薄膜, 并探讨了该薄膜材料成相的烧结温度、能量传递以及发光性能。

1 实验方法

1.1 样品制备

量取 5 mL 自制 LuCl₃ 溶液(1.28 mol/L)加入到 40 mL 无水乙醇中, 室温下搅拌 2 h。随后加入适量的正硅酸四乙酯(TEOS)溶液及柠檬酸, 在室温下再搅拌 2 h。最后, 根据实验设计的掺杂浓度, 按比例加入所要掺杂的 Ce(NO₃)₃、Pr(NO₃)₃ 溶液, 再搅拌约 30 min 后即可得到所需的前驱体溶胶。采用旋涂法在经过表面处理的单晶硅上镀膜, 每镀一层膜后, 将基片移至烤胶机上, 在 110℃ 下处理 5 min, 再转移至低温马弗炉中, 400℃ 下预烧结 15 min。根据所需薄膜层数或厚度, 重复上述操作若干次。最后, 在高温马弗炉中, 800℃~1200℃ 下煅烧处理, 保温 2 h, 空气中自然冷却, 获得平整、均匀、无裂纹的 Ce、Pr 共掺杂 LSO 多晶薄膜。

1.2 样品性能表征

室温下, 采用日本理学公司生产 D/max-2550 型 X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的结晶状态。使用荷兰 Philips XL-30 型扫描电子显微镜(SEM)观察 LSO 薄膜表面形貌和断面结构。采用日本日立公司 F7000 型光谱仪测试薄膜的激发和发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 不同烧结温度下 LSO 薄膜的晶体结构

图 1 为 Ce、Pr 共掺杂 LSO 薄膜样品(Ce³⁺的掺杂浓度为 0.2mol%, Pr³⁺的掺杂浓度为 0.4mol%)在不同煅烧温度下保温 2 h 的 XRD 图谱。从图 1(a)中可以看出: 样品经 800℃ 煅烧处理后, 开始出现晶化现象; 经 900℃ 处理后开始出现明显的晶体物质结

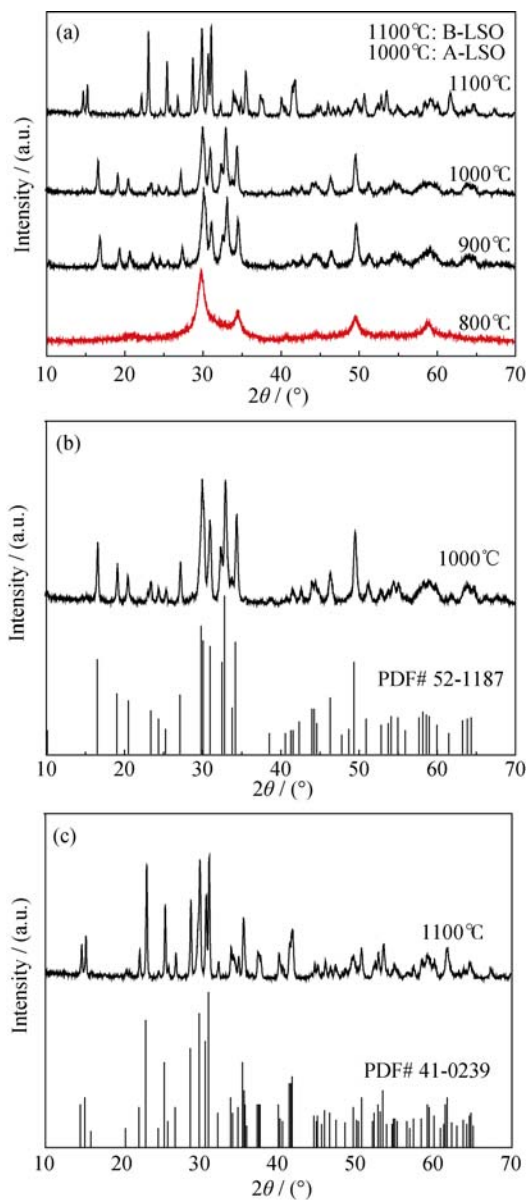


图 1 共掺杂 LSO 薄膜在不同温度下煅烧 2 h 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the LSO films calcined of different temperatures for 2 h

构特征峰。当把煅烧温度提升到 1000℃ 时, 其晶体结构并未改变, 只是峰型变得更窄更尖锐。经 PDF 卡片比对, 在 1000℃ 下煅烧后, 薄膜样品为 A 型硅酸镨(A-LSO)(PDF#52-1187), 见图 1(b)。当煅烧温度再次提升, 到达 1100℃ 时, 发现样品的晶体结构发生改变, 此时 LSO 薄膜晶体结构为 B 型硅酸镨(B-LSO)(PDF#41-0239), 见图 1(c)。从 XRD 图谱中还可以得出一条信息: 掺杂的稀土离子对 LSO 多晶薄膜的物相并没有影响。这与文献报道^[10]一致。

由于 A-LSO 为亚稳相, 本文不作深入探讨, 若没有特别说明, 出现 LSO 的地方都为 B-LSO, 即为在 1100℃ 下烧结而成的薄膜样品。

2.2 断面结构和表面形貌

图2为Ce、Pr共掺杂LSO薄膜旋涂在单晶硅(111)衬底上,经1100℃煅烧后样品的断面结构和表面形貌。图2(a)为薄膜旋涂10层后的断面形貌,薄膜厚度约为320 nm,薄膜与衬底的接触面在高温下由于固相反应已变的模糊不清,从而使得薄膜与衬底之间有着更强的粘合力。图2(b)为薄膜的表面形貌,晶粒大小在200~300 nm,纳米晶粒紧凑排列且无孔隙,颗粒大小分布均匀。

2.3 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 两种稀土离子的掺杂浓度效应

众所周知,在物质的掺杂体系里,所掺杂的物质不是无限制地增加,而是存在一个最佳掺杂量,当高于这个值时,材料的某些性能反而下降,此即为淬灭效应^[11]。为了找到这个最佳浓度值,本实验分别对 Ce^{3+} (图3a)、 Pr^{3+} (图3b)做了相应的浓度梯度曲线。从图3中可以看出, Ce^{3+} 的淬灭浓度为0.2mol%, Pr^{3+} 的淬灭浓度为0.4mol%。这两个数值也确定了本研究后续Ce、Pr共掺杂时的浓度值。

2.4 Ce、Pr共掺LSO薄膜的发光性能

由图4(a)可以看出,Ce:LSO闪烁薄膜的激发光谱由三个激发峰组成:265、298和358 nm,这是 Ce^{3+}

离子的激发态 $5d_1$ 能级被晶体场劈裂为5个组分后,4f基态向5d亚能级的多级电子跃迁的结果。在358 nm紫外光激发下,单掺Ce:LSO薄膜的发射光谱主要为360~500 nm范围的宽带发射峰,其发光中心约400 nm左右,这是由 Ce^{3+} 离子的 $5d_1$ -4f宽带跃迁发射所产生的结果。由于 Ce^{3+} 的d电子裸露于离子表面,其能级分裂受到外在晶体场强烈影响,因而其电子跃迁往往表现为一定的宽带吸收峰^[12]。

由图4(b)可以看出,Pr:LSO闪烁薄膜的特征激发峰只有一个,峰的中心为250 nm,这是由于 Pr^{3+} 的4f-5d能级跃迁的结果;而在250 nm的激发波长下,存在两个发射峰,其发光中心分别为280、320 nm,分别对应于 $5d_1$ - $^3\text{H}_{5,6}$ 的能级跃迁^[13]。上述两种稀土离子的激发和发射波长列于表1。

为了分析Ce、Pr共掺时LSO闪烁薄膜的能量传递,分别把这4个激发波长做了PL (Photoluminescence spectra)荧光光谱测试,见图5。

由图4可知250 nm是单掺杂 Pr^{3+} 的激发波长,但在图5(a)中却发现:共掺杂时,仍用250 nm的光源激发时,不仅出现了中心波长为280和320 nm的 Pr^{3+} 离子特征发射峰,还出现了很强的400和422 nm的 Ce^{3+} 的特征发射峰。在图5(b~d)中,三个激发波长均为 Ce^{3+} 的激发波长,却未发现任何 Pr^{3+} 的特征

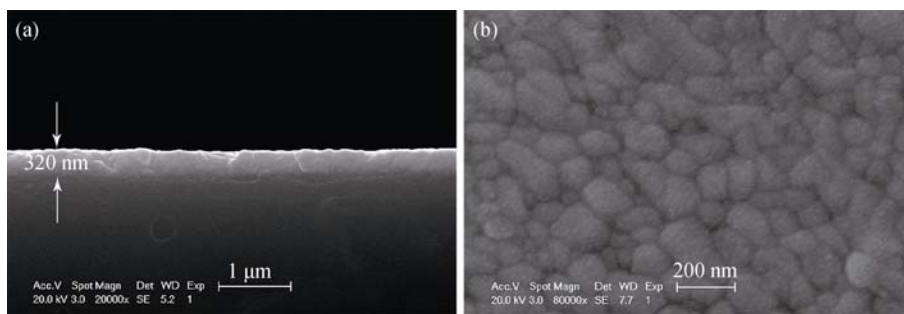


图2 共掺杂LSO薄膜的断面(a)和表面(b)SEM照片

Fig. 2 SEM images of cross-section (a) and surface (b) morphology of the film

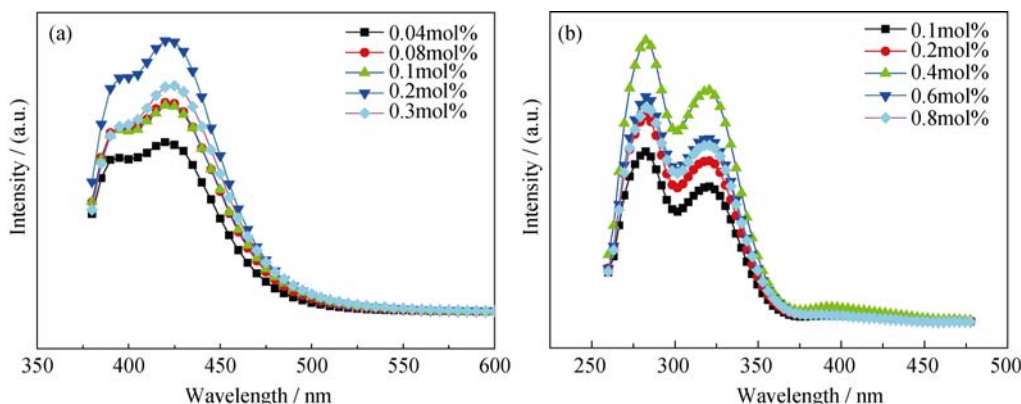


图3 掺杂稀土离子的淬灭浓度

Fig. 3 Quenching concentration of rare earth ions.

(a) Ce^{3+} , $\lambda_{\text{ex}}=358$ nm; (b) Pr^{3+} , $\lambda_{\text{ex}}=250$ nm

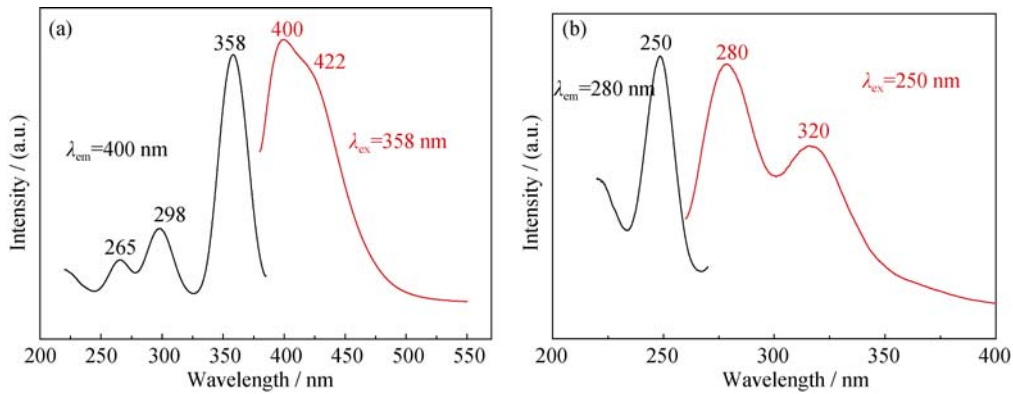


图 4 单一稀土离子掺杂 LSO 薄膜的激发和发射光谱图
Fig. 4 Photoluminescence spectra of the LSO films with single rare earth ions
(a) Ce:LSO film; (b) Pr:LSO film

表 1 单掺杂 Ce^{3+} 离子、 Pr^{3+} 离子的 LSO 薄膜的
激发和发射波长

Table 1 Excitation and emission wavelengths of LSO film with single rare earth ions doped with Ce^{3+} or Pr^{3+}

| | Ex-wavelength/nm | | | Em-wavelength/nm | |
|-------------------------|------------------|-----|-----|------------------|-----|
| Ce^{3+} doping | 265 | 298 | 358 | 400 | 422 |
| Pr^{3+} doping | | 250 | | 280 | 320 |

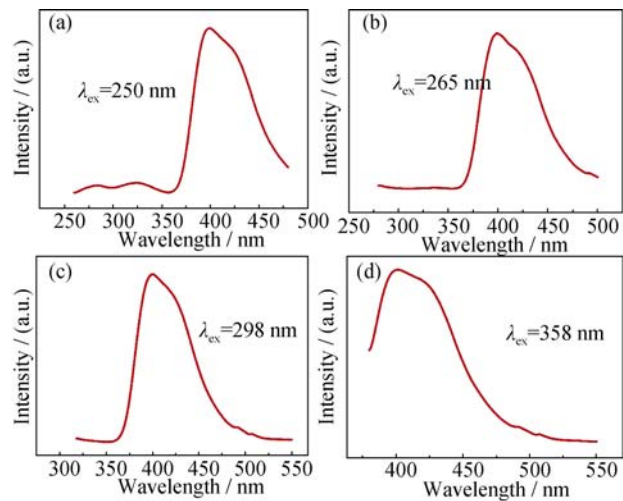


图 5 Ce^{3+} (0.2mol%)、 Pr^{3+} (0.4mol%)共掺杂时 LSO 薄膜的发射光谱图
Fig. 5 Emission spectra of LSO films co-doped with Ce^{3+} (0.2mol%) and Pr^{3+} (0.4mol%)

发射峰。这说明: 在 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 共掺体系里, Pr^{3+} 在由高能级向低能级跃迁过程中, 其一部分能量维持自己本征发光, 另一部分能量则传递给了 Ce^{3+} 离子, 使 Ce^{3+} 激发, 产生 Ce^{3+} 的特征能级跃迁, 并且使 Ce^{3+} 发射强度比单掺杂 Ce^{3+} 时的发射强度更强^[14](图 6)。

出现此能量传递现象是因为 Pr^{3+} 发射波长与 Ce^{3+} 激发波长存在能量重叠, 这两种稀土离子共掺时能量转换示意图见图 7。从图 7 可以看出 Pr^{3+} - Ce^{3+} 共掺杂能量传递可能的两种方式: 1)能量由 Pr^{3+} 的

$5d_1$ 和 $5d_2$ 能级以非辐射的方式传递至 Ce^{3+} 的 $5d_1$ 能级, 随后产生 Ce^{3+} 的特征发射; 2) Pr^{3+} 的 $5d_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ 发射跃迁能量以辐射的形式直接传递给 Ce^{3+} , 使 Ce^{3+} 发生 ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow 5d_2$ 激发能级跃迁。

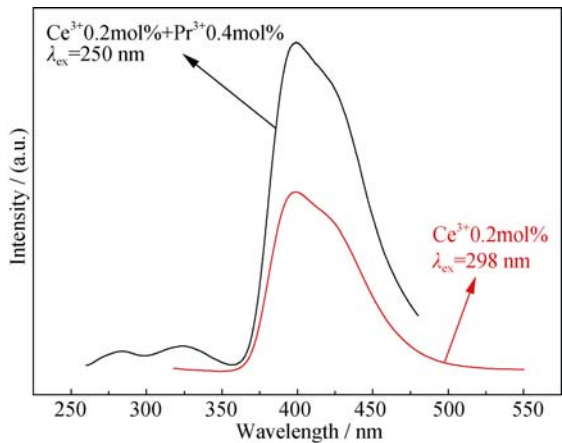


图 6 单掺杂与共掺杂时 Ce^{3+} 发射强度对比图
Fig. 6 Comparison chart of Ce^{3+} emission intensities when Ce^{3+} single doped and co-doped with Pr^{3+}

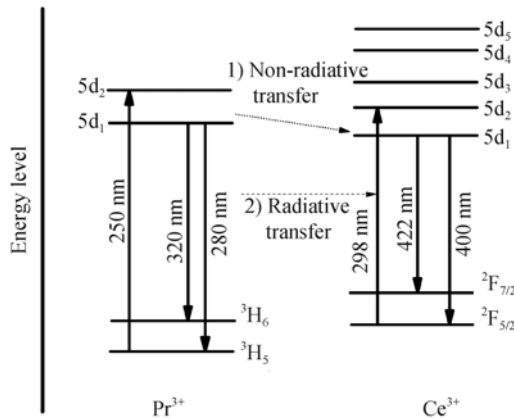


图 7 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 共掺杂时能量转换示意图及可能的两种能量传递方式
Fig. 7 Schematic diagram of the energy transmission co-doped with Ce^{3+} and Pr^{3+} in LSO thin films and two possible energy transfer ways from Pr^{3+} to Ce^{3+}

3 结论

本研究采用溶胶-凝胶法结合旋涂法在单晶硅衬底上成功制备了 Ce、Pr 共掺杂的 LSO 多晶发光薄膜。薄膜 900℃开始晶化, 1000℃晶化为 A-LSO, 1100℃晶化为 B-LSO。当在衬底上旋涂 10 层膜时, 薄膜样品的晶粒大小为 200~300 nm, 膜厚约为 320 nm。用本研所述工艺, 所得薄膜表面平整、均匀、无裂纹。Ce、Pr 共掺杂后, Pr^{3+} 受激发, 在由高能级向低能级跃迁过程中, 一部分能量维持自己本征发光, 另一部分能量则传递给了 Ce^{3+} 离子, 使 Ce^{3+} 激发, 产生 Ce^{3+} 的特征能级跃迁, 并且使 Ce^{3+} 发射强度比单掺杂 Ce^{3+} 时的发射强度更强。其可能的两种能量传递方式也在本研究中得到体现。

参考文献:

- [1] DING YU-CHONG, ZHAO GUANG-JUN, XU XIAO-DONG. Crystal growth and spectroscopic properties of erbium doped Lu_2SiO_5 . *J. Cryst. Growth*, 2010, **312**(14): 2103–2106.
- [2] VAN DER KOLK E, DORENBOS P, VAN EIJK C, *et al.* 5d electron delocalization of Ce^{3+} and Pr^{3+} in Y_2SiO_5 and Lu_2SiO_5 . *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(16): 165120–1–6.
- [3] HUANG HONGHUA, YAN BING. Luminescence of nanophosphors Lu_2SiO_5 doped with different concentration of Tb^{3+} by *in situ* composition of hybrid precursors. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, **117**(3): 261–264.
- [4] MANSUY C, LEROUX F, MAHIOU R, *et al.* Preferential site substitution in Sol-Gel derived Eu^{3+} doped Lu_2SiO_5 : a combined study by X-ray absorption and luminescence spectroscopies. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**(38): 4129.
- [5] KOBAYASHI MASAOKI, AOGAKI SOUICHIRO, TAKEUTCHI FUJIO, *et al.* Performance of thin long scintillator strips of GSO:Ce, LGSO:Ce and LuAG:Pr for low energy γ -rays. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2012, **693**: 226–235.
- [6] SECU M, SECU C E. Up-conversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped LiYF_4 nanocrystals in Sol-Gel derived oxyfluoride glass-ceramics. *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, **426**: 78–82.
- [7] JEON YONG IL, BHARAT L KRISHNA, YU JAE SU. Eu^{3+} ions co-doped CLPO: Dy^{3+} single phase white-light emitting phosphors for near UV-based white LEDs. *J. Alloys Compd.*, 2015, **649**: 531–536.
- [8] ZHANG PAN-PAN, PU YONG-PING, ZHU XIAO-JUAN, *et al.* Luminescence properties of Dy^{3+} doped and $\text{Dy}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doped $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass for LED applications. *Ceram. Int.*, 2015, **41**: S729–S733.
- [9] RAMOS-GUERRA A I, GUZM N-MENDOZA J, GARC A-HIP LITO M, *et al.* Multicolored photoluminescence and structural properties of zirconium oxide films co-doped with Tb^{3+} and Eu^{3+} ions. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(9): 11279–11286.
- [10] GU MU, JIA LINGCHUN, LIU XIAOLIN, *et al.* Luminescent properties of Na-codoped $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ phosphor. *J. Alloys Compd.*, 2010, **502**(1): 190–194.
- [11] JOYE I J, DAVIDOV-PARDO G, LUDESCHER R D, *et al.* Fluorescence quenching study of resveratrol binding to zein and gliadin: Towards a more rational approach to resveratrol encapsulation using water-insoluble proteins. *Food Chem.*, 2015, **185**: 261–267.
- [12] WU YUNTAO, NIKL MARTIN, JARY VITEZSLAV, *et al.* Thermally induced ionization of $5d_1$ state of Ce^{3+} ion in $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ host. *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **574**: 56–60.
- [13] NIKL M, OGINO H, YOSHIKAWA A, *et al.* Fast $5d \rightarrow 4f$ luminescence of Pr^{3+} in Lu_2SiO_5 single crystal host. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **410**(4/5/6): 218–221.
- [14] WANG LEI, ZHANG XIA, HAO ZHENDONG, *et al.* Interionic energy transfer in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$, Pr^{3+} phosphor. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**(9): 093515.