

Y₂O₃ 纳米晶体中 Ln³⁺ (Ln=Tb, Tm, Eu) 发光浓度猝灭及能量传递的研究

孟庆裕^{1, 2}, 陈宝玖^{3*}, 许武⁴, 赵晓霞², 杨艳民², 狄卫华², 王晓君²

1. 哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150025
2. 中国科学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
3. 大连海事大学物理系, 辽宁 大连 116026
4. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

摘要 采用燃烧法制备了不同 Ln³⁺ (Ln=Tb, Tm, Eu) 掺杂浓度和不同粒径的 Y₂O₃ : Ln 纳米晶体粉末样品, 并通过高温退火获得了相应掺杂浓度的体材料样品。测量了纳米和体材料样品的发射光谱、XRD 谱并拍摄了不同粒径样品的 TEM 照片。研究了纳米 Y₂O₃ : Ln 晶体粉末中发光中心的浓度猝灭现象和不同发光中心之间的能量传递行为。研究发现, 在 Y₂O₃ 纳米晶体粉末中, Tb³⁺ : ⁵D₄ → ⁷F₅ 和 Eu³⁺ : ⁵D₀ → ⁷F₂ 发光的浓度猝灭与体材料中相似, 而 Tb³⁺ : ⁵D₃ → ⁷F₅ 和 Tm³⁺ : ¹D₂ → ³H₄ 发光的猝灭浓度明显高于体材料。这是因为纳米微晶的界面会阻止能量传递的进行, 产生较强的尺寸限制效应, 抑制发光材料中发光中心之间能量传递的进行, 但不同类型的能量传递对粒径尺寸变化的依赖关系不同。尺寸限制效应对长程相互作用类型的能量传递(如电偶极-电偶极相互作用)的抑制作用明显, 对短程相互作用类型的能量传递(如交换相互作用)的影响较小。

关键词 Y₂O₃ : Ln (Ln=Tb, Tm, Eu) 纳米晶体; 浓度猝灭; 能量传递; 尺寸限制效应

中图分类号: O614.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)01-0151-05

引言

稀土掺杂的纳米发光材料在显示、照明、光通讯及激光器件等诸多领域有着广泛的应用前景, 自其进入发光材料领域以来一直受到研究者的重视和研究^[1-6]。Y₂O₃ 作为一种性能优异的荧光粉基质, 曾被深入地研究, 文献中有大量的数据可作为纳米材料研究的参考。同时, 引起 Tb³⁺ 的 ⁵D₃ 能级和 Tm³⁺ 的 ¹D₂ 能级发光的浓度猝灭的能量传递的类型为电偶极-电偶极相互作用; 而引起 Tb³⁺ 的 ⁵D₄ 能级和 Eu³⁺ 离子 ⁵D₀ 能级发光的浓度猝灭的能量传递的类型为交换相互作用。因此, 对 Tb³⁺, Tm³⁺ 和 Eu³⁺ 离子在 Y₂O₃ 纳米晶体中浓度猝灭行为的研究会帮助我们更深入地理解纳米发光材料的尺寸限制效应, 为制备高效纳米发光材料提供实验依据。本文我们选取纳米 Y₂O₃ : Ln (Ln=Tb, Tm, Eu) 作为研究对象, 通过纳米材料和体材料 Y₂O₃ : Ln³⁺ 晶体粉末样品的发射光谱、X 射线衍射谱(XRD)、透射电镜(TEM)等手段, 对纳米 Y₂O₃ : Ln 晶体粉末中发光中心浓度猝灭行为进行了

研究。

1 实验

实验用 Y₂O₃ : Ln (Ln=Tb, Tm, Eu) 纳米晶体粉末采用化学自燃烧法制备, 此种方法在以往的文献中已有详细的报道^[7]。其具体方法是把预先配制好的 Y(NO₃)₃ 和 Ln(NO₃)₃ 溶液按不同组分与甘氨酸溶液混合得到前驱溶液, 加热前驱溶液直至水分完全蒸发并自发燃烧, 得到的燃烧产物即为 Y₂O₃ : Ln { [Y] : [Ln] = (1 - X) : X } 纳米晶体粉末, 通过改变甘氨酸的用量可以控制纳米 Y₂O₃ : Ln 晶体粉末的粒径。为了提高纳米样品的结晶度, 将燃烧产物在 500 °C 下退火 1 h (其中, Y₂O₃ : Tb 晶体粉末在炭还原气氛下退火, 使 Tb 的价态保持 +3 价), 即得到实验中使用的纳米 Y₂O₃ : Ln 晶体粉末样品。利用此方法我们制备了不同掺杂浓度的平均粒径约 30 nm 的 Y₂O₃ : Tb 和 Y₂O₃ : Tm 晶体粉末样品以及平均粒径为 5, 15 和 30 nm 的 Y₂O₃ : Eu 晶体粉末样品。以上样品的平均粒径是根据 X 射线衍射谱, 利用

收稿日期: 2007-09-26, 修订日期: 2007-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(50572102, 50502031, 10274083)资助

作者简介: 孟庆裕, 1978 年生, 中国科学院长春光机与物理所博士研究生

* 通讯联系人 e-mail: qingyumeng@yahoo.com.cn

谢勒公式^[1]计算得出的,与透射电镜观测结果一致。体材料 $Y_2O_3 : Ln$ 晶体粉末样品由平均粒径为 30 nm 的纳米样品在 1 200 °C 下退火 8 h 获得,体材料的 XRD 谱证明其也为纯立方相,平均粒径约 300 nm。

实验中的发射光谱用日立 F-4500 荧光光谱仪测得。X 射线衍射谱利用日本理光电机公司(D/MAX-II B)X 射线衍射仪测量。TEM 照片由日立 H-8100 透射电镜拍摄。

2 结果与讨论

2.1 尺寸限制效应对 Y_2O_3 纳米晶中 Tb^{3+} 能量传递的影响

图 1 为 $Y_2O_3 : Tb$ (掺杂浓度为 $X=0.01$) 纳米晶体和体材料样品的 XRD 谱(图 1)和透射电镜照片(图 2),其中纳米样品的平均粒径约为 30 nm,体材料样品粒径约为 300 nm。

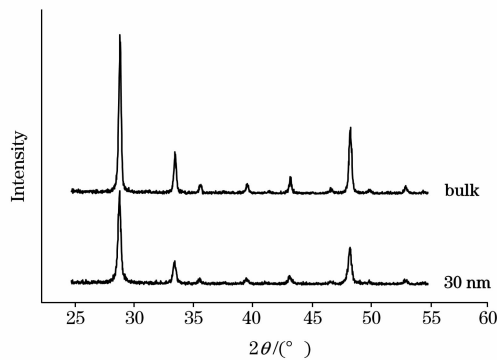


Fig. 1 XRD patterns of $Y_2O_3 : Tb$ for the samples with different particle size

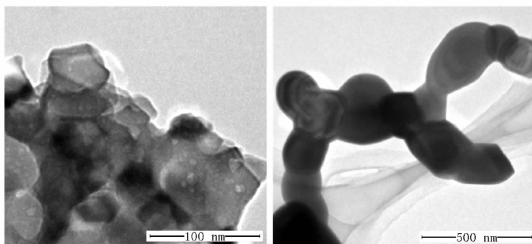


Fig. 2 TEM image of $Y_2O_3 : Tb$ for the samples with different particle size

(a): 30 nm (b): Bulk

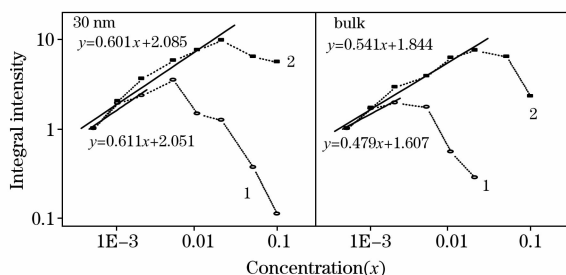


Fig. 3 Concentration quenching curves of ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ (423 nm) and ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (543 nm) luminescence of $Y_2O_3 : Tb$
1: 423 nm; 2: 543 nm

在 273 nm 激发下(对应 $Tb^{3+} 4f-5d$ 跃迁吸收)测量了浓度为 $X=0.0005, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$ 的 30 nm 样品和体材料样品的发射光谱,监测发射范围为 350~680 nm。图 3 为双对数坐标下 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ (423 nm) 和 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (543 nm) 发射峰的浓度猝灭曲线,发射的积分强度各自按 Tb 浓度 $X=0.0005$ 时的强度进行了归一化处理(体材料中 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ (423 nm) 跃迁发光猝灭较快,在 $X>0.02$ 后很难监测到发射)。由图 3 可以看出,纳米材料中 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ (423 nm) 发光强度的最大浓度值出现在 $X=0.005$,体材料中在 $X=0.002$ 。而 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (543 nm) 发光强度的最大值无论在纳米材料还是体材料中都出现在 Tb 掺杂浓度 $X=0.02$ 。我们认为这种现象是由不同类型的能量传递过程对尺寸限制效应的敏感程度存在较大的差异所引起的。以往的研究结果表明, ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ 发光发生浓度猝灭主要是因为 ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4; {}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$ 交叉弛豫过程减少了 5D_3 能级上的电子布居数,并且此能量传递的类型为电偶极-电偶极相互作用;而引起 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁发光浓度猝灭的能量传递类型为交换相互作用^[8,9]。众所周知,电偶极-电偶极相互作用是一种“长程相互作用”,作用距离达到数个纳米(在某些材料中可达到 10 nm)。而交换相互作用是一种“短程相互作用”,这种相互作用要求进行能量传递的两个发光中心的电子必须存在波函数交叠,每次传递的作用距离只有几个 Å。在纳米材料中,晶体颗粒平均粒径为 30 nm,与电偶极-电偶极相互作用能量传递距离可以相比拟,当发光中心之间达到能够发生电偶极-电偶极相互作用能量传递的距离时纳米颗粒内包含的发光中心数量还比较少,并且由于纳米材料具有表面积体积比大的特点,与体材料相比发光中心位于界面附近的概率较大,在这种情况下,纳米颗粒的界面将阻止部分能量传递的进行,产生尺寸限制效应。对于交换相互作用,纳米材料样品的粒径是交换相互作用传递距离的近千倍,而且由于作用距离小,发光中心之间达到能够发生交换相互作用能量传递的距离时每个纳米颗粒内包含的发光中心数量已经很多了,显然此时尺寸限制效应的影响要小得多。所以, ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ 发光对样品粒径尺寸变化要远比 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 发光敏感。这就是 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ 发光的猝灭浓度纳米材料和体材料区别较大,而 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁发光的猝灭浓度基本相同的原因。

为了证实上面的观点,我们对双对数坐标下浓度猝灭曲线进行了进一步的研究。根据文献^[10]报道,在掺杂浓度较低时,发光的积分强度 I 与发光中心的掺杂浓度 c 有以下关系

$$I \propto \frac{a}{1+A} \quad (1)$$

对于电多极相互作用

$$a = C\Gamma(1-d/s)[X_0(1+A/\gamma)]^{d/s} \quad (2)$$

式中 γ 是敏化剂的固有跃迁概率; s 是电多极指数($s=6, 8, 10$ 时分别代表电偶极-电偶极,电偶极-电四极,电四极-电四极相互作用); d 是样品的维数,这里取 3; A 和 X_0 为常数; C 为掺杂浓度(即前面用来表示 Tb 浓度的 X); $\Gamma(1+s/d)$ 是 Γ 函数。

对于交换相互作用

$$a = \frac{3cR_B^3}{4R_0^3} \quad (3)$$

式中 R_B 为发光中心的有效波尔半径; R_0 为 Wigner-Seitz 球半径(可作为常数处理)。从(1), (2)和(3)式可知, 无论是那种相互作用类型的能量传递, 在低浓度近似下, 如果能量传递不发生, 发光的积分强度 I 与发光中心的掺杂浓度 c 成正比, 即

$$\lg I = \lg c + M \quad (4)$$

式中 M 是与浓度 c 无关的常数。所以此时在双对数坐标下, $I-c$ 曲线是一条斜率为 1 的直线。对浓度猝灭曲线处于明显上升阶段的部分按 $Y = KX + D$ 进行直线拟合, 由于在这一浓度范围内能量传递已经发生, 所以得到直线的斜率应小于 1, 并且斜率越小说明能量传递越严重^[11]。从拟合结果来看, 对于 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ 发光, 纳米样品的斜率为 0.611, 比体材料样品的斜率 0.479 大 38.0%; 对于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 发光, 纳米样品的斜率为 0.601, 比体材料样品的斜率 0.541 大 11.1%。可以看出在纳米材料中, 两种类型的能量传递都受到了抑制, 但是电偶极-电偶极相互作用类型的能量传递受到的影响要比交换相互作用类型的能量传递大得多, 这个结果也验证了我们前面所提出的不同类型能量传递对纳米尺寸限制效应敏感度不同的观点。

2.2 尺寸限制效应对 Y_2O_3 纳米晶中 Tm^{3+} 能量传递的影响

为了证明上述结论的普遍性, 研究了 Tm^{3+} 和 Eu^{3+} 在 Y_2O_3 纳米材料和体材料中的浓度猝灭行为。图 4 为 $Y_2O_3 : Tm$ (掺杂浓度为 $X=0.01$) 纳米晶体和体材料样品的 XRD 图谱, 图 5 为透射电镜照片。其中纳米样品的平均粒径约为 30 nm, 体材料样品粒径约为 300 nm。

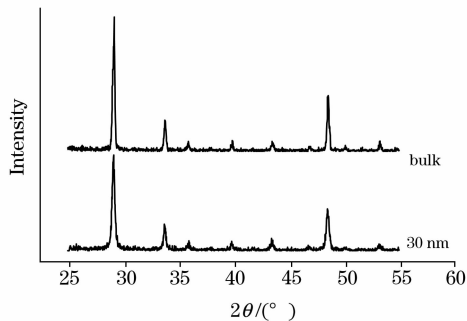


Fig. 4 XRD patterns of $Y_2O_3 : Tm$ for the samples with different particle size

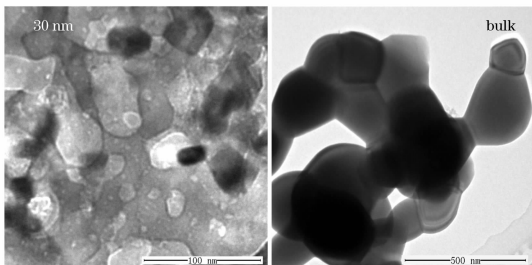


Fig. 5 TEM image of $Y_2O_3 : Tm$ for the samples with different particle size

我们制备了 Tm 掺杂浓度为 $X=0.001, 0.002, 0.003, 0.005, 0.01, 0.012, 0.015, 0.02$ 的纳米材料样品和体材料样品, 测量了这 2 组样品的发射光谱, 激发波长为 361 nm (对应 Tm^{3+} 的 $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ 跃迁吸收), 监测范围为 400~550 nm。图 6 为在双对数坐标下 $Y_2O_3 : Tm$ 纳米材料和体材料样品 450 nm 发射主峰(对应 Tm^{3+} 的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 跃迁发射)的浓度猝灭曲线。从图 6 可以看出, 在体材料样品中 Tm 掺杂浓度为 $X=0.003$ 时发光强度最大, 而在纳米材料中发光强度的最大值出现在 $X=0.012$ 时, 比体材料提高了 4 倍。对曲线的上升部分进行直线拟合得到纳米样品的斜率为 0.976, 比体材料样品的 0.663 增加非常明显(增加了 47.2%)。我们知道, Tm^{3+} 离子 1D_2 能级发光的浓度猝灭是缘于电偶极-电偶极相互作用类型的能量传递, Tm^{3+} 离子能级结构比较复杂, 其 1D_2 能级的交叉弛豫通道主要有: $^1D_2 \rightarrow ^1G_4; ^3H_5 \rightarrow ^3F_2(^3F_3); ^3H_4 \rightarrow ^3F_4; ^1D_2 \rightarrow ^3F_2(^3F_3); ^3H_5 \rightarrow ^1G_4; ^3H_6 \rightarrow ^3F_4; ^1D_2 \rightarrow ^3F_4; ^3H_4 \rightarrow ^1G_4; ^3H_6 \rightarrow ^3F_2(^3F_3)$ ^[12]。 Tm^{3+} 的 1D_2 能级发光比 Tb^{3+} 的 5D_3 能级电偶极-电偶极相互作用交叉弛豫通道更多, 交叉弛豫发生的概率更大, 所以尺寸限制效应的作用也就更加明显, 纳米样品的猝灭浓度提高的也更多。

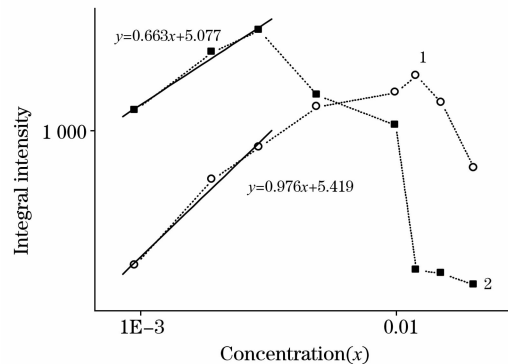


Fig. 6 Concentration quenching curves of $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (450 nm) luminescence of $Y_2O_3 : Tm$
1: 30 nm; 2: bulh

2.3 尺寸限制效应对 Y_2O_3 纳米晶中 Eu^{3+} 能量传递的影响

Eu^{3+} 的能级结构简单, 各能级之间几乎不发生交叉弛豫, $Y_2O_3 : Eu$ 晶体中 Eu^{3+} 离子 5D_0 能级发光的浓度猝灭是由典型的交换相互作用类型的能量传递引起的。为了进一步证实尺寸限制作用对交换相互作用类型的能量传递的影响, 我们对粒径分别为 5, 15, 30 nm 的纳米 $Y_2O_3 : Eu$ 样品和 $Y_2O_3 : Eu$ 体材料样品进行了研究。图 7 为 $Y_2O_3 : Eu$ (掺杂浓度为 $X=0.01$) 纳米晶体和体材料样品的 XRD 图谱, 图 8 为透射电镜照片, 其中纳米样品的平均粒径约分别为 5, 15, 30 nm, 体材料样品粒径约为 300 nm。我们制备了 Eu 掺杂浓度为 $X=0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.12, 0.15, 0.17, 0.2$ 的纳米材料样品和体材料样品, 测量了这 4 组样品的发射光谱, 激发波长为 254 nm (对应 Eu^{3+} 离子 $O \rightarrow Eu$ 的电荷迁移态吸收), 监测范围为 570~730 nm。

图 9 为在双对数坐标下 $Y_2O_3 : Eu$ 纳米材料和体材料样

品的 611 nm 发射主峰(对应 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁发射)的浓度猝灭曲线(各组样品均按 $X=0.001$ 时的积分强度进行了归一化处理)。从图 9 可以看出,不同粒径的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 样品的浓度猝灭情况相差不大, Eu 掺杂浓度大于 5% ($X > 0.05$) 以后发光强度不再有明显的增加,发光强度的最大值发生在 $X=0.1 \sim 0.12$ 之间。对曲线的低浓度部分数据进行直线拟合可以看出,随着粒径的减小,斜率逐渐增大(体材

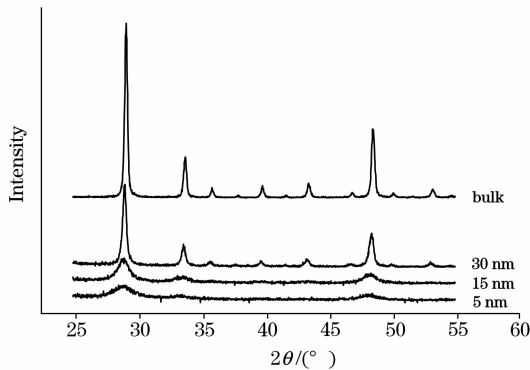


Fig. 7 XRD patterns of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ for the samples with different particle size

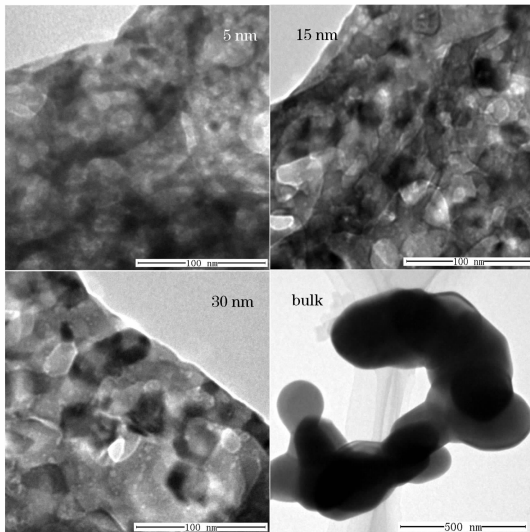


Fig. 8 TEM image of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ for the samples with different particle size

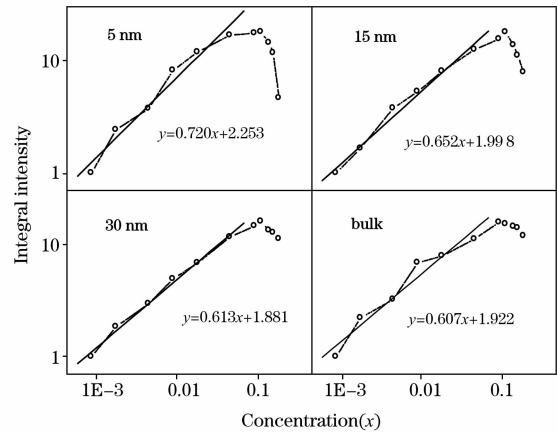


Fig. 9 Concentration quenching curves of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611 nm) luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

料为 0.607, 30 nm 为 0.613, 15 nm 为 0.652, 5 nm 为 0.720)。这说明尺寸限制效应抑制了 Eu^{3+} 之间的能量传递,但是由于交换相互作用是一种短程相互作用,样品粒径的减小对它的影响不是很明显(即使是粒径最小的 5 nm 样品的斜率也只比体材料样品增大了 18.6%),所以不同粒径的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 样品的浓度猝灭情况差别不大。

3 结 论

在 Y_2O_3 纳米晶体粉末中, Tb^{3+} 的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (543 nm) 跃迁发光和 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611 nm) 跃迁发光的浓度猝灭情况与体材料中相似,但 Tb^{3+} 的 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ (423 nm) 跃迁发光和 Tm^{3+} 的 ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ (450 nm) 跃迁发光的猝灭浓度明显高于体材料。这是因为不同类型的能量传递对纳米微晶界面的尺寸限制效应敏感程度存在较大不同,尺寸限制效应对长程相互作用类型的能量传递(如电偶极—电偶极相互作用)的抑制作用明显,对短程相互作用类型的能量传递(如交换相互作用)的影响较小。依据尺寸限制效应的这种特点,可以利用纳米技术提高某些材料体系中发光中心的猝灭浓度,还可以利用纳米技术有选择地抑制某一特定的能量传递过程,这对制备高效纳米发光材料以及拓展纳米发光材料的应用范围将有一定的指导意义。

参 考 文 献

- [1] LIU Chun-xu, ZHANG Jia-hua, LÜ Shao-zhe, et al(刘春旭, 张家骅, 吕少哲, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2004, 53(11): 3945.
- [2] PENG Hong-shang, SONG Hong-wei, CHENG Bao-jiu, et al(彭洪尚, 宋宏伟, 陈宝玖, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2002, 51(12): 2875.
- [3] MENG Qing-yu, CHEN Bao-jiu, XU Wu, et al(孟庆裕, 陈宝玖, 许武, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1377.
- [4] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 72(3): 416.
- [5] Bhargava R N. J. Luminescence, 1996, 70: 85.
- [6] Jia M L, Zhang J H, Lu S Z, et al. Chem. Phys. Lett., 2004, 384: 193.
- [7] Song H W, Chen B J, Peng H S, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 81(10): 1776.

- [8] LI Dan, LÜ Shao-zhe, WANG Hai-yu, et al(李 丹, 吕少哲, 王海宇, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2001, 22(3): 227.
- [9] OUYANG Fang-ping, TANG Bo(欧阳芳平, 唐 波). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2003, 32(7): 522.
- [10] HUANG Shi-hua, LOU Li-ren(黄世华, 楼立人). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 1990, 11(1): 1.
- [11] Lai H S, Chen B J, Xu W, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 395: 181.
- [12] CHEN Bao-jiu, WANG Hai-ning, HUANG Shi-hua(陈宝玖, 王海宁, 黄世华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 287.

Study on Concentration Quenching and Energy Transfer in Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Tb}$, Tm , Eu) in Y_2O_3 Nanocrystal Powders

MENG Qing-yu^{1, 2}, CHEN Bao-jiu^{3*}, XU Wu⁴, ZHAO Xiao-xia², YANG Yan-min², DI Wei-hua², WANG Xiao-jun²

1. School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China

2. Lab of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China

3. Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China

4. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract Nano-powders Y_2O_3 with various particle sizes and different doping concentrations of Ln ($\text{Ln}=\text{Tb}$, Tm , Eu) were prepared by using a combustion technique. The bulky powders doped with concentrations corresponding to nano-powders were obtained by annealing the nano-powders at high temperature. The emission spectra, XRD spectra and TEM were used in the present study. The concentration quenching of luminescent centers and energy transfer between luminescent centers in $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ln}$ nanocrystal powders were investigated. It was found that the behaviors of luminescence concentration quenching for ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5 : \text{Tb}^{3+}$ and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 : \text{Eu}^{3+}$ in nano-powders are similar to that in bulky powders. On the contrary, the quenching concentrations for ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5 : \text{Tb}^{3+}$ and ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4 : \text{Tm}^{3+}$ are distinctly higher than that in bulk powders. This owes to the size confinement effect: the interface of nanocrystal particles can stop a portion of the energy transfer, which happens in the bulk ones, between luminescent centers. The size confinement effect can bring different influences to the different types of energy transfer. For instance, it will restrain the energy transfer (governed by electric dipole-dipole interaction) between the ions in long distances, and will hardly affect the energy transfer (governed by exchange interaction) between the ions locating at near intervals.

Keywords $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}$, Tm , Eu) nanocrystal; Concentration quenching; Energy transfer; Size confinement effect

(Received Sep. 26, 2007; accepted Dec. 28, 2007)

* Corresponding author