

# $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米微粒的尺寸效应和表面态效应的研究

李 丹<sup>1</sup>, 吕少哲<sup>2</sup>, 张继森<sup>1</sup>, 刘俊业<sup>1</sup>,  
王海宇<sup>1</sup>, 孙聆东<sup>3</sup>, 黄世华<sup>1</sup>

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130021; 2. 中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021;  
3. 北京大学 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

**摘要:** 通过相同掺杂浓度但不同颗粒尺寸的  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶, 和相同颗粒尺寸但掺杂浓度不同的纳米晶的发光衰减曲线研究了表面态和限域作用对能量传递的影响。纳米晶与体材料相比, 有更高的猝灭浓度, 分析了纳米材料中发光中心的猝灭浓度提高的原因。由于纳米材料与体材料相比, 纳米晶中的缺陷密度很小, 纳米晶中有较少的体猝灭中心。选择合适的颗粒尺寸并对其进行表面修饰, 将获得较高发光效率和较高的猝灭浓度。

**关键词:**  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 纳米晶; 表面态效应; 能量传递

**中图分类号:** O482.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7032(2000)0134-05

## 1 引 言

纳米微晶的许多奇特的光学和电学性质与量子限域效应、大的比表面积有关。当颗粒尺寸减小到与特征长度如电子的 de Broglie 波长, 有效玻尔半径或激子半径可比拟时, 量子限域效应和量子尺寸效应就会表现出来。纳米微粒的量子限域效应和尺寸限域效应能使能级位置, 能级分布和跃迁几率发生变化。近年来, 掺杂纳米微晶的光学性质得到了广泛的研究<sup>[1~5]</sup>。1994 年, R. N. Bargava 首先报道了  $\text{Mn}:\text{ZnS}$  纳米微粒中  $\text{Mn}^{2+}$  的发光效率明显提高和发光寿命缩短了 5 个数量级<sup>[1]</sup>, 最近, 文献<sup>[6]</sup>报道了  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$  纳米晶中得到比体材料高的发光亮度和高的猝灭浓度。

本文细致地研究了颗粒尺寸不同但掺杂浓度相同和颗粒尺寸相同但掺杂浓度不同两种情况下的发射光谱和衰减曲线, 通过衰减曲线来研究量子限域作用和表面态对发光能量传递的影响。并通过计算机模拟了表面态对衰减曲线的影响, 与实验结果定性符合。分析了掺杂纳米发光材料中, 当发光中心的能量传递形式为共振能量传递时, 发光中心的浓度和颗粒尺寸对能量传递的影响。

## 2 实验方法

实验中样品采用燃烧法合成<sup>[7]</sup>。纳米微晶

的颗粒尺寸是利用透射电镜 TEM 和 X-射线衍射测量的。根据 X-射线衍射峰的半宽度, 利用谢乐公式可计算出颗粒的尺寸。发射光谱和发光衰减曲线的测量是利用 Nd:YAG 激光器的四倍频 266nm 的激光激发, 接收系统为 SPEX1403 双光栅光谱仪、R955 光电倍增管和型号为 162 的 boxcar 取样积分器。发射光谱是波数与发光强度的关系, 通过计算机处理把波数换算成波长。

## 3 结果和讨论

图 1 是  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶的 X 射线衍射谱, 根据 Scherrer 公式估计颗粒的尺寸,  $D = k\lambda / B\cos\theta_0$ , 颗粒的直径分别为 5nm 和 40nm。通过 TEM 研究了纳米晶的晶相, 发现每个纳米晶均为很好的单相结构, 纳米晶之间有明显的晶界。纳米晶的缺陷有三种, 位错、三叉晶界、空位和空洞。其中三叉晶界和空位主要是在纳米表面上, 而位错是在晶体内部。但从(图 2)TEM 照片观察, 纳米晶内部几乎没有位错。根据文献<sup>[8, 9]</sup>, 颗粒尺寸小于某一临界尺寸时, 位错不稳定, 趋向于离开晶粒, 所以可以认为在纳米晶中, 稳态位错密度比常规粗晶的密度低得多。由于位错引起的发光的体猝灭中心也很少, 这有助于提高纳米晶中的发光的猝灭浓度。下面还将讨论这个问题。

收稿日期: 1999-09-20; 修订日期: 1999-12-09

基金项目: 国家重点基础研究发展项目资助(G1998061313)

作者简介: 李 丹(1975-), 女, 黑龙江阿城人, 博士研究生, 主要从事掺杂半导体纳米微粒和掺稀土离子纳米超微粒的发光性质的研究。

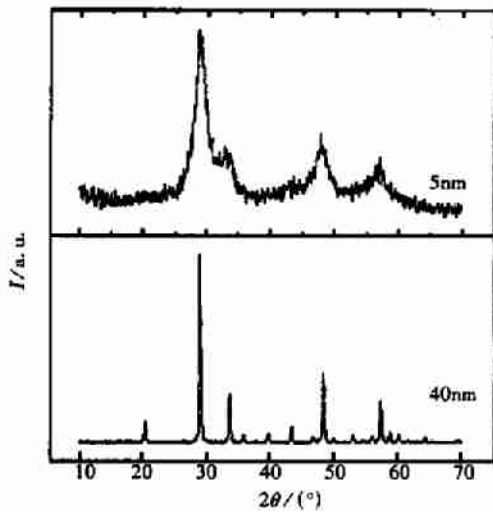


图1  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals.

本文测量了掺杂浓度相同,但颗粒尺寸不同的样品的发射光谱,如图3是  $\text{Eu}$  的掺杂浓度为7%,平均颗粒直径分别为5nm和40nm时,  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  的发射光谱。可以看出粒径为5nm时,发射光谱中  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  跃迁的谱线变宽。峰值位置向长波方向有偏移。  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  的跃迁的能量范围是一个611nm的主峰和612~630nm的宽带的叠加。

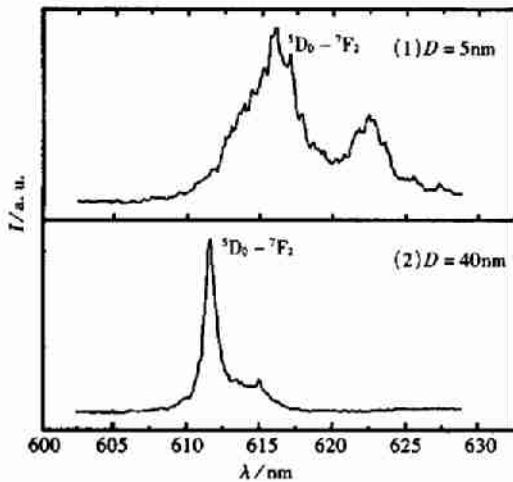


图3  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶中  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  of  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  samples with different diameters and 7% of  $\text{Eu}$  in mol.

宽带的发射随粒径的减小而增强,这是由于较小纳米粒子的大的比表面积造成的。发射光谱中  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  跃迁谱线的两个发射峰来自  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中  $\text{C}_3$  和  $\text{C}_2$  两种格位  $\text{Eu}^{3+}$  的发射,当颗粒尺寸减小时,  $\text{Eu}^{3+}$  以一定的比例分布在纳米晶的表面,表面上的  $\text{Eu}^{3+}$  的晶场对称性发生了很大变化,使处于  $\text{C}_3$  格位的  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  跃迁的字称禁戒解除,



图2  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶的透射电镜照片

Fig. 2 Transmission electron microscopic (TEM) photograph for  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals.

使  $\text{C}_3$  格位的  $\text{Eu}^{3+}$  的发射增强。这需要进一步通过格位选择激发来验证。

图4是  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度为7%,颗粒尺寸分别为5nm、40nm两种  $\text{Y}_2\text{O}_3$  微晶中  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  跃迁的衰减曲线,利用单指数  $y = \exp(-x/\tau)$  曲线拟合后,得到发光寿命分别为0.69ms(5nm)和0.91ms(40nm)。与体  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中  $\text{Eu}^{3+}$  发光寿命  $\text{C}_2$  格位1.7ms和  $\text{C}_3$  格位的7.7ms相比,

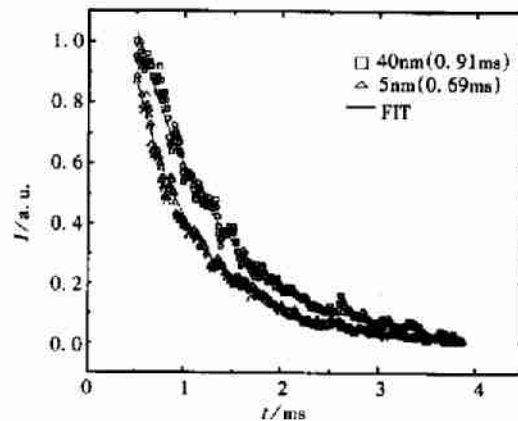


图4  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶中  $\text{Eu}$  的浓度为7%时,不同颗粒尺寸的发光衰减曲线

Fig. 4 Evolution curves of  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  samples with different diameters and 7%  $\text{Eu}$  in mol.

$\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  发光寿命明显缩短,而且颗粒尺寸越小,发光寿命越短。这说明当表面态起猝灭中心作用时,颗粒尺寸越小,表面猝灭中心的浓度增大,发光中心距表面的平均距离越短,发光中心向猝灭中心的传递速率与距离的六次方成反比,所以颗粒尺寸越小,发光离子向表面猝灭中心的

能量传递速率越大。

通过计算机模拟表面态对发光衰减曲线的影响。当发光离子的掺杂浓度较低时,设想纳米晶是近似的球形,发光中心(i)随机地占据纳米晶的格位,表面态(j)随机地分布在纳米晶的表面,发光中心与表面猝灭中心的能量传递是电偶极相互作用引起的,设i与j的距离为 $r_{ij}$ , $X_{ij} = X_0 R_0^6 / r_{ij}^6$ (i到j的能量传递速率),这里 $R_0 = (3V_0 / (4\pi))^{1/3}$ , $V_0$ 是一个原胞的体积, $X_0$ 是发光中心到距离为 $R_0$ 的表面猝灭中心的能量传递速率。从一个发光中心到所有表面态的能量传递速率 $X_i = \sum_j (X_0 R_0^6 / r_{ij}^6)$ , $f(t) = \gamma t_i \exp(-X_i t)$ 。因为发光衰减曲线 $F(t) = e^{-\gamma t} f(t) = e^{-\gamma t} \sum_i \exp(-X_i t)$ , $\gamma$ 是发光中心固有的衰减速率。如果设想百分之三十的表面格位是猝灭中心,那么计算机模拟的不同颗粒尺寸的 $f(t)$ 如图5所示。因为表面猝灭中心的数量没有办法确定,所以计算机模拟的 $f(t)$ 是定性的结果。计算机模拟的结果也说明了当表面态起发光猝灭中心作用时,颗粒尺寸减小发光寿命变短。当掺杂浓度较大时,不仅要考虑发光中心到表面态的能量传递,还应该考虑发光中心之间的能量传递,发光中心间的能量传递将加速通过表面态的能量传递。所以应同时考虑颗粒发光中心之间的能量传递和发光中心与表面态之间的能量传递。

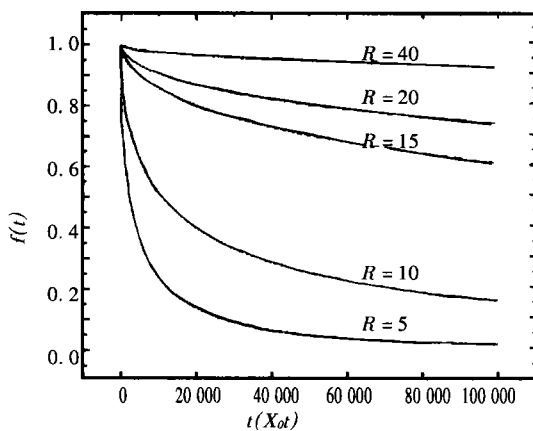


图5 计算机模拟不同尺寸纳米晶的 $f(t)$

Fig.5 The  $f(t)$  of nanocrystal with different diameters.

图6是颗粒尺寸为40nm的微晶中, $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂浓度分别为14%,28%,35%时的衰减曲线,发光寿命分别为0.90ms、0.43ms、0.28ms。从图6可以看出纳米颗粒尺寸相同但发光中心的掺杂浓度不同时发光衰减曲线的变化。发光寿命随掺杂浓度增大而变短,这说明在较高掺杂浓度时发

光中心之间的能量传递将加速通过表面的能量传递。

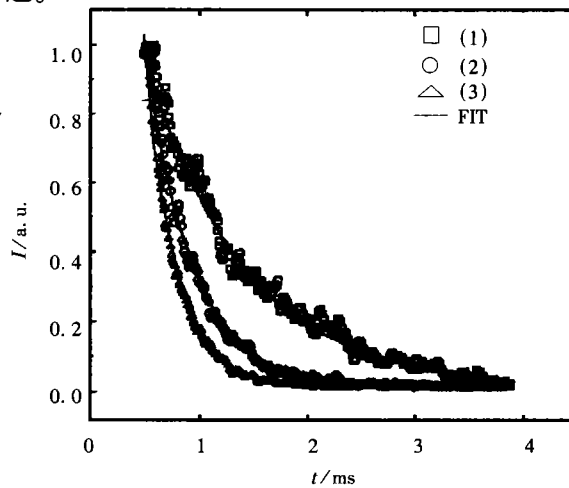


图6  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶中不同 Eu 掺杂浓度的发光衰减曲线。Eu 的浓度分别为 14% (0.90ms), 28% (0.43ms), 35% (0.28ms)

Fig.6 Evolution curves of  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals with different Eu concentration and 40nm diameter. The fitting function is  $y = a \times \exp(-x/b)$ . Eu concentration: (1) 14% (0.90ms), (2) 28% (0.43ms) and (3) 35% (0.28ms)

在图7中,我们比较了颗粒尺寸分别为5nm和40nm两种纳米微粒中发光中心的发光寿命随发光离子掺杂浓度的变化关系。可以看出在相同掺杂浓度下,颗粒尺寸大的微粒中的发光寿命比颗粒尺寸小的微晶长。对于5nm的微晶,发光寿命发生显著变化时,Eu离子的掺杂浓度大于11%时,发光寿命急剧下降,掺杂浓度在14~35%时,发光寿命趋于一稳定值,如图所示掺杂浓度为28%与35%时发光寿命几乎没有变化。而对于40nm的微晶,Eu的掺杂浓度大约在15%左右发光寿命发生显著变化,掺杂浓度一直增加到35%时,发光寿命随掺杂浓度增大还在减小。5nm的微晶中,Eu的猝灭浓度为11%,而40nm的微晶中,Eu的猝灭浓度约为14%,与体材料相比,纳米微晶中 $\text{Eu}^{3+}$ 有更大的猝灭浓度,40nm  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的微晶的猝灭浓度要大于在5nm微晶的猝灭浓度。引起发光猝灭的猝灭中心有两种,一种是表面猝灭中心,另一种是体猝灭中心。当颗粒尺寸减小时,表面态的数量,即表面猝灭中心增多,这将使猝灭浓度降低。而体猝灭中心有杂质和晶体缺陷两种,杂质是在制备样品时产生,与颗粒尺寸无关。但晶体的缺陷和位错的密度是受

颗粒尺寸影响的。颗粒尺寸小于某一临界尺寸时,位错不稳定,趋向于离开晶粒<sup>[8]</sup>。在纳米晶中,由于位错引起的发光的猝灭中心很少,远小于体材料中体猝灭中心的浓度,这又使纳米晶中的发光的猝灭浓度提高了。最终的猝灭浓度是两个因素共同作用的结果。对于 40nm 微晶,发光

是交换相互作用引起的,只有相邻格位的发光离子之间的能量传递才不可忽略。当发光中心的浓度提高到一定值时,发光中心间的距离变短,占据相邻格位的发光中心形成一个个的能量传递网络,这样发光中心间的能量传递将加速通过表面态的猝灭。颗粒尺寸越小,使发光离子形成处在相邻格位的能量传递网的掺杂浓度值越小。这也说明在纳米颗粒中,大掺杂浓度时,发光中心间的能量传递主要是交换库仑相互作用引起的。

## 4 结 论

(1) 纳米晶有非常好的单相结构,纳米晶内部位错密度很低,缺陷都趋于表面。由于表面态的影响  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  发射光谱随颗粒尺寸减小,谱线明显变宽,并且发光峰相对强度明显变化。

(2) 研究了相同掺杂浓度不同颗粒尺寸的衰减曲线,由于表面态起猝灭中心的作用,颗粒尺寸减小,发光寿命变短。这与计算机模拟的结果一致。研究了不同颗粒尺寸的发光寿命与掺杂浓度的关系,得到 40nm 与 5nm 的  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  微晶相比,有更高的猝灭浓度,这是因为纳米晶中体猝灭中心的浓度与体材料相比明显减小,而一定尺寸微晶的表面态影响并不是很大时,尺寸限域效应使激发被限制在每个纳米晶的内部,最终使猝灭浓度提高。本文得到了表面猝灭中心和体猝灭中心对不同颗粒尺寸的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶中  $\text{Eu}^{3+}$  发光的能量传递的影响。通过选择适当的颗粒尺寸和进行一定的表面修饰,可以获得较大的掺杂浓度和较高的发光亮度的纳米发光材料。

(3) 通过颗粒尺寸相同,但掺杂浓度不同的衰减曲线得到发光中心之间的能量传递将加速通过表面的能量传递。在较高掺杂浓度下,发光中心间的能量传递是交换相互作用引起的。颗粒尺寸不同时引起发光寿命明显下降的掺杂浓度值是不同的。

## 参 考 文 献

- [1] Bhargava R N, Gallagher D. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**:416-419.
- [2] Lao Y, Huang S W, Ming Z H, et al. X-ray excited luminescence and local structures in Tb-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**:5404-5409.
- [3] Bhagwat U A, Sastry Murali, Kulkarni S K. Green luminescence from copper zinc sulphide quantum particles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**: 2702.
- [4] Soo Y L, Ming Z H, Huang S W, et al. Local structures around Mn luminescent centers in Mn-doped nanocrystals of

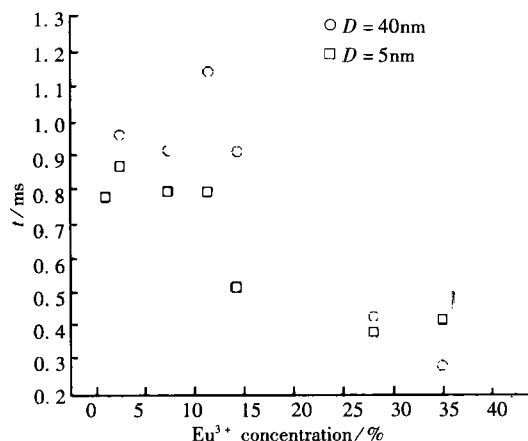


图7 不同尺寸的纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  的发光寿命随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的变化关系

Fig. 7 Luminescence lifetime of  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  of  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals versus  $\text{Eu}^{3+}$  concentration with different diameters.

猝灭浓度与体材料相比显著提高,说明在一定尺寸和一定的掺杂浓度下,由于体猝灭中心的数量很少,而且表面态对发光的猝灭作用又不明显的情况下,激发在发光中心之间的能量迁移被限制在纳米微粒的内部。这时发光中心的猝灭浓度比体材料高。但当颗粒尺寸进一步减小时,表面态对发光的猝灭作用变得很重要,以至于超过了体猝灭中心的数量的减少对发光猝灭的影响,这又使猝灭浓度有所降低。所以选择合适的颗粒尺寸可以提高发光中心的猝灭浓度,并得到较高的发光亮度,有可能使纳米发光材料成为一种新型的发光材料。颗粒尺寸相同但发光掺杂浓度不同时,平均每个纳米微粒中发光中心的数量是不同的,较大掺杂浓度时,认为发光中心之间的能量传

- ZnS [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**:7602-7607.
- [ 5 ] Kennedy T A, Glaser E R, Klein P B, *et al.* Symmetry and electronic structure of the Mn impurity in ZnS nanocrystals [J]. *Phys. Rev. B.*, 1995, **52**, R14356-R14359.
- [ 6 ] Xie Pingbo, Duan Changkui, Zhang Weiping, *et al.* Research on quenching concentration of nanocrystalline  $Y_2SiO_5:Eu$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1998, **19**(1):19-23.
- [ 7 ] Tao Ye, Zhao Guiwen, Zhang Weiping, *et al.* Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu$  phosphors [J]. *Materials Research Bulletin*, 1997, **32**:501-506.
- [ 8 ] Gryaznov V G, Polonsky I A, Romanov A E, *et al.* Size effects of dislocation stability in nanocrystals [J]. *Phys. Rev. B.*, 1991, **44**(1): 42-46.

## Size Confinement and Surface State Effect of $Eu^{3+}:Y_2O_3$ Nanocrystals

LI Dan<sup>1</sup>, LU Shao-zhe<sup>2</sup>, ZHANG Ji-sen<sup>1</sup>, LIU Jun-ye<sup>1</sup>, WANG Hai-yu<sup>1</sup>,  
SUN Ling-dong<sup>3</sup>, HUANG SHI-hua<sup>2</sup>

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China;

2. Laboratory of Excited State Process, Chinese Academy of Sciences. Changchun 130021, China;

3. State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871, China)

### Abstract

The luminescence decay curves of  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  nanocrystals with different diameters and same doped concentration were studied. The surface states act as quenching centers in the luminescence, so the measured lifetimes decrease along with the decreases of the particle size. And the luminescence decay curves of nanocrystals with the same diameter and different doped concentrations were also studied. The measured lifetimes decrease with the increasing of the doped concentration. In high dopant concentration, energy transfer between luminescent ions is caused by exchange interaction. The energy transfer between dopant ions accelerates the quenching through the surface states. The surface state and size confinement bring the different influences to energy transfer in nanocrystals with different size nanocrystals. It is obtained that nanocrystals have much higher quenching concentration than that of bulk material and the quenching concentration of 40nm nanoparticles is higher than that of 5nm nanoparticles. The reason of the increasing of quenching concentration is analyzed. Impurity and dislocation may act as bulk quenching center. If the same raw materials were used in preparing samples, concentrations of impurity are identical despite the sizes of the nanocrystals. But the configuration of dislocation is influenced by the nanocrystals size. Dislocation in nanocrystals is not stable below a certain critical size. Nanocrystal has hardly any dislocation when its size is smaller than the critical size. Dislocation density of nanocrystals would be much lower than that of bulk material. The number of bulk quenching center is very small. It has been found that nanocrystals have higher quenching concentration than bulk material. However, experimental evidence indicates that the relationship between quenching concentration and the particle size is not a monotonic function. This is because that surface state effect and size confinement effect bring opposite influences to the energy transfers in nanocrystals. So if a appropriate size of nanocrystals is selected and the surface of nanocrystals are decorated, the nanocrystals doped luminescence material, which has high photoluminescence efficiency and high quenching concentration should be produced.

**Key words:**  $Eu^{3+}:Y_2O_3$ ; nanocrystals; surface state effect; energy transfer