

# 稀土掺杂的纳米发光材料的制备和发光

张慰萍, 尹 民

(中国科学技术大学 物理系, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 概述了用溶胶-凝胶法制备的纳米  $Y_2SiO_5:Eu$  及燃烧法合成的纳米  $Ln_2O_3:Eu$  ( $Ln = Y, Gd$ ) 的发光性质, 包括它们的激发光谱、发射光谱、荧光寿命, 以及这些性质随颗粒尺寸的变化。着重介绍了稀土掺杂的纳米发光粉中浓度猝灭受到抑制的现象, 认为这一特性为纳米发光材料的实际开发应用展示了广阔的前景。文中还对  $X_1$  型  $Y_2SiO_5:Eu$  纳米粉中的不同发光中心的发光, 和它们之间的能量传递作了讨论。

**关键词:** 纳米材料; 稀土发光;  $Y_2SiO_5:Eu$ ;  $Y_2O_3:Eu$

中图分类号: O482.31 文献标识码: A 文章编号: 1006-7032(2000)04-0314-06

## 1 引 言

1994 年 R. N. Bharguna 等首次报道了纳米  $ZnS:Mn$  的发光寿命缩短了五个量级, 而外量子效率仍高达 18%<sup>[1,2]</sup>, 预示了纳米发光材料的高发光几率和高发光效率, 引起了人们对半导体纳米微晶发光材料的广泛研究<sup>[3-6]</sup>。与此同时, 稀土或过渡金属离子激活的绝缘体为基质的纳米发光材料也开始受到关注, 沉淀法<sup>[7]</sup>, CVD 过程<sup>[8]</sup>, 热分解法<sup>[9]</sup>, 激光蒸发冷凝<sup>[10]</sup>, 燃烧合成<sup>[11,12]</sup>, 溶胶-凝胶过程<sup>[13]</sup>等手段都被成功应用于该类纳米发光材料的制备, XRD, TEM, EXAFS, AFM (atomic force microscopy) 等各种光学光谱手段, 尤其是格位选择激发光谱被用来详细研究了材料的结构和性能; 观察到了许多与颗粒尺寸密切相关的变化, 特别是发现在 Eu 掺杂的纳米  $Y_2SiO_5$  中猝灭浓度和发光亮度均高于体材料<sup>[14,15]</sup>, 预示着高发光几率、高发光效率和高掺杂浓度有可能同时存在, 而得到性能优异的纳米发光材料, 展示了它们诱人的应用前景。

本文将简单介绍近几年来我们在稀土和过渡金属离子掺杂的绝缘体基质的纳米发光材料方面的一些工作结果。

## 2 $Y_2O_3-SiO_2$ 体系

稀土掺杂的  $Y_2O_3-SiO_2$  体系材料是性能优异的光学基质材料, 其中最重要的稀土掺杂的正硅

酸钇  $Y_2SiO_5:RE$ 。  $Y_2SiO_5$  有两种不同的晶体结构: 高温相  $X_2$  型和低温相  $X_1$  型<sup>[16]</sup>, 目前已实用的材料都是高温相的  $X_2-Y_2SiO_5$ 。由于常规的固相反应法难以得到纯相的  $X_1-Y_2SiO_5$ , 因而对  $X_1$  相的研究和报道甚少。我们用溶胶-凝胶法制备了纯相的  $X_1-Y_2SiO_5:Eu$  纳米荧光粉, 详细研究了它的发光特性。

材料用正硅酸乙酯的水解制备<sup>[14]</sup>。将一定比例的  $Y_2O_3$  和  $Eu_2O_3$  混合, 溶于硝酸, 再按所需 Y/Si 比加入适量的正硅酸乙酯的乙醇溶液, 经搅拌、水浴加热, 几小时后成胶。再经陈化、烘干, 将所得干凝胶在高温下处理数小时, 即得所需样品。X 射线衍射 (XRD) 和 TEM 实验表明, 热处理温度低于 850 °C 时, 得到的是非晶纳米样品; 高于 900 °C 就可得到  $X_1-Y_2SiO_5$  纳米微晶样品, XRD 图中未观察到有杂相存在。样品为球形颗粒, 粒径约 50nm, 分布均匀, 热处理温度在 900 ~ 1100 °C 之间时, 加热 2~3h, 颗粒度无明显长大, 若在更高温度下长时间加热, 可得到相应结构的  $\mu m$  尺寸的体材料样品。有意思的是, 从 EXAFS 的实验结果推断出, 非晶的纳米  $Y_2SiO_5:Eu$  中 Eu 的局域结构与高温相的  $X_2-Y_2SiO_5$  的局域结构相似, 依据该结构图像计算得到的理论光谱图与实验结果相符<sup>[17]</sup>。

在纳米  $Y_2SiO_5:Eu$  ( $Y_{2-x}Eu_xSiO_5$ ) 中, 我们首次观察到了浓度猝灭受到抑制的现象<sup>[14,15]</sup>, 50nm 样品的猝灭浓度为  $x = 0.6$ , 大大超过了体

材料的  $x = 0.2$ 。我们认为这是由于在纳米材料中能量共振传递被界面所阻断和猝灭中心在各个纳米晶内分布的涨落所造成的。值得注意的是纳米样品的最大发光亮度 ( $x = 0.6$  时的发光亮度) 是体材料的最大发光亮度的 2 倍多 (图 1), 而且也超过了相同激发条件下商品化的高压汞灯用红粉  $YVO_4: Eu$  的发光亮度。在溶胶-凝胶法制备的  $Y_2SiO_5: Eu$  中也观察到了类似的现象<sup>[18]</sup>, 显示了高掺杂浓度的纳米发光粉的应用前景。

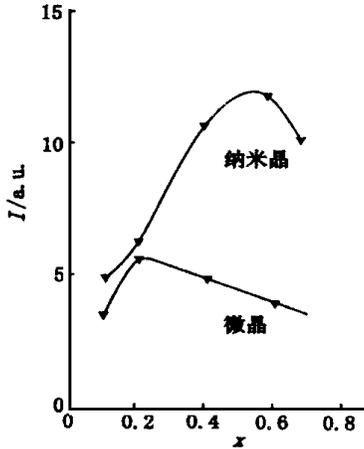


图 1  $Eu$  浓度对粒径为 50nm 的  $Y_2SiO_5: Eu$  (a) 和常规  $Y_2SiO_5: Eu$  (b) 发光强度的影响

Fig. 1 Effects of  $Eu$  concentration on luminescence intensity of nanocrystalline  $Y_2SiO_5: Eu$  (a) and normal  $Y_2SiO_5: Eu$  (b).

在  $X_r Y_2SiO_5$  中,  $Y^{3+}$  占据两种不同的格位, 格位对称性均为  $C_1$ , 不同的是在两种格位上  $Y^{3+}$  对氧的配位数不同。掺杂后,  $Eu^{3+}$  占据  $Y^{3+}$  的格位, 形成两种不同的发光中心, 称为格位 1 (7 配位) 和格位 2 (9 配位)。我们通过格位选择激发的光致发光及衰减曲线的测量, 对这两种不同发光中心的发光及它们之间的能量传递作了详细研究<sup>[13, 19~21]</sup>。

格位选择激发的光致发光谱表明, 在溶胶-凝胶法制备的  $X_r Y_2SiO_5: Eu$  中存在着 4 种不同的发光中心 (图 2), 其中 (a) 和 (b) 分别是格位 1 和格位 2 上  $Eu^{3+}$  的发光; (c) 是典型的  $Y_2O_3: Eu$  的发光, 表明尽管 XRD 并未检出  $Y_2O_3$  相的存在, 样品中仍存在微量的  $Y_2O_3: Eu$ ; (d) 中的发光则归结于纳米颗粒表面的  $Eu$ , 它的强度与颗粒尺寸相关。在  $X_r Y_2SiO_5: Eu$  的两个格位间存在着十分明显的从格位 2 到格位 1 的能量传递, 传递速率随  $Eu^{3+}$  浓度的增加而急剧加大。图 3 是 15K 时激发格位 2 时的发射光谱, 可以清楚地看出, 在  $x = 0.1$  时, 基本上还是格位 2 的发光, 随  $Eu^{3+}$  浓

度加大, 当  $x = 0.7$  时, 已观察不到格位 2 的发光, 所得光谱与图 2 (a) 完全一致了, 说明在此浓度下, 几乎所有的激发能都从格位 2 传递到了格位 1。对  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0$  能级的寿命测量也证实了这种能量传递过程, 表 1 列出了 15K 时两个格位上  $Eu^{3+} ^5D_0$  能级的寿命。格位 1 上的寿命基本不随  $Eu^{3+}$  的浓度而变, 而格位 2 上的寿命随  $Eu^{3+}$  的增加迅速下降。这种能量传递的速率也明显受到温度的影响。对传递速率与浓度和温度的关系作了理论模拟, 求出在室温下格位 2 到格位 1 的能量传递速率为  $1000s^{-1}$ 。还得到  $Eu^{3+}$  离子在格位 2 和格位 1 上的占据比为 1.45, 表明  $Eu^{3+}$  离子优先占据格位 2, 这可能是因为在格位 2 中  $Y^{3+} - O^{2-}$  的平均距离大于格位 1 中  $Y^{3+} - O^{2-}$  的平均距离, 因而有利于半径较大的  $Eu^{3+}$  的取代。

表 1 15K 下  $X_r Y_2SiO_5: Eu_x$  中两个格位上  $^5D_0$  能级的寿命  
Table 1 Lifetimes of the  $^5D_0$  level of the two sites in  $X_r Y_2SiO_5: Eu_x$  at 15K.

x	lifetime/ ms	
	site 1	site 2
0.01	3.00	2.18
0.1	2.94	1.82
0.2	2.90	1.59
0.4	2.80	1.34
0.7	2.80	

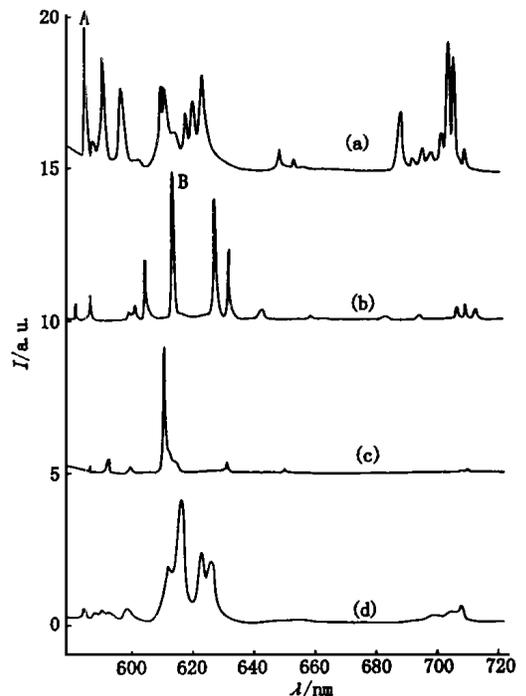


图 2  $X_r Y_2SiO_5: Eu_{0.01}$  中 4 种不同的发光中心的发光  
Fig. 2 Emission spectra of  $X_r Y_2SiO_5: Eu_{0.01}$  obtained at 15K under excitation at (a) 579.7nm, (b) 577.7nm, (c) 580.9nm, (d) 578.7nm.

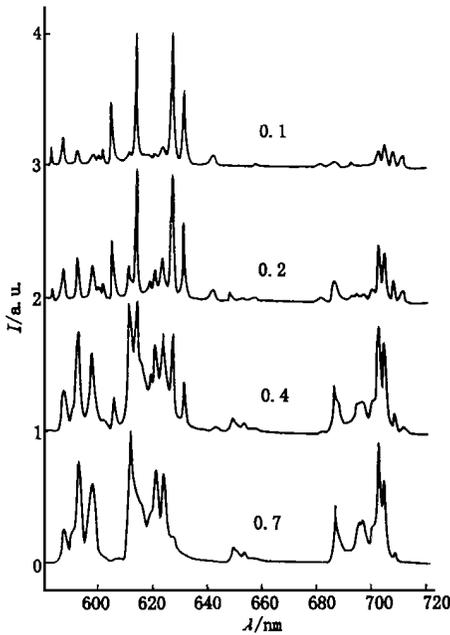


图 3 不同浓度下  $XrY_2SiO_5:Eu_x$  的发射光谱, 15K, 激发格位 2

Fig. 3 Emission spectra of  $XrY_2SiO_5:Eu_x$  with  $x = 0.1, 0.2, 0.4$  and  $0$  obtained at 15K by exciting site 2.

立方  $Y_2O_3:Eu$  是一种性能优异的红色荧光粉, 迄今为止, 在三基色荧光灯, 彩电用阴极射线管等应用领域, 它的作用仍是无可替代的, 而且随着高分辨率、大屏幕平板电视的发展, 对纳米  $Y_2O_3:Eu$  及其相关材料的研究倍受重视, 也发现不同方法制备的纳米  $Y_2O_3:Eu$  的结构和性质有着不少差异<sup>[8,9,10]</sup>。

我们用燃烧合成法制备了立方相的纳米  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_3:Tb$  和  $Gd_2O_3:Eu$ <sup>[11,12]</sup>。以  $Y_2O_3:Eu$  为例, 将一定比例的  $Y(NO_3)_3$ ,  $Eu(NO_3)_3$  溶液与甘氨酸(Gly)水溶液充分混合后加热, 随着水分的蒸发, 体系逐渐呈粘稠状, 并开始发泡, 当水分基本蒸干时, 温度急剧上升, 点燃, 自行维持燃烧, 至反应完成, 得到最终产物。调节燃料(Gly)和氧化剂(硝酸盐)的比例  $G/N$ , 可以调节火焰温度, 最终控制产物的颗粒度, 得到 5~200nm 的纳米  $Y_2O_3:Eu$ 。实验表明, 火焰温度对颗粒度的影响因材料而异。 $Y_2O_3$  的颗粒随温度升高而加大,  $Gd_2O_3$  恰恰相反, 说明在燃烧法合成这两种材料时, 成晶的机制是不同的。表 2 给出了  $G/N$  对  $Y_2O_3$  和  $Gd_2O_3$  颗粒尺寸的影响。

这些材料中, 我们观察到了  $Ln_2O_3:Eu$  的发光性质随粒径变小而发生的明显变化(表 3)

表 2 不同  $G/N$  时,  $Ln_2O_3(Ln = Y, Gd)$  的颗粒度

Table 2 The particle size of  $Ln_2O_3(Ln = Y, Gd)$  in different  $G/N$ .

$G/N$		0.56	0.42	0.33
Particle size (nm)	$Y_2O_3$	70	40	8
	$Gd_2O_3$	5	30	70
flame temperature (°C)		$1450 \pm 20$	$1320 \pm 20$	$1000 \pm 20$

(1) 激发光谱中电荷传递态(CT)明显红移。 $Y_2O_3:Eu$  中 CT 态从体材料的 239nm 移至 250nm;  $Gd_2O_3:Eu$  中, 从体材料的 255nm 移至 269nm。我们用纳米材料中  $Eu-O$  间电子云较常规尺寸晶体中的  $Eu-O$  电子云更偏向  $Eu^{3+}$  离子, 受到激发时, 电子从  $O^{2-}$  到  $Eu^{3+}$  的迁移更易发生, 对此进行了解释。A. Konrad 等在以  $Y(C_{11}H_{19}O_2)_3$  和  $Eu(C_{11}H_{19}O_2)_3$  为源, CVD 过程合成的立方纳米  $Y_2O_3:Eu$  (10nm) 也观察到了类似的 CT 带红移现象<sup>[8]</sup>。

(2) 荧光寿命的缩短, 80、40 和 10nm 的  $Y_2O_3:Eu$  的荧光寿命分别为 1.39, 1.28 和 1.08ms, 这是表面缺陷增加引起的。

(3) 同样观察到了浓度猝灭受到抑制的现象:  $Y_2O_3:Eu$  体材料的猝灭浓度约 6%, 纳米  $Y_2O_3:Eu$  中猝灭浓度高达 12~14%。但纳米  $Y_2O_3:Eu$  的发光亮度低于体材料, 70nm 样品的发光亮度约为商用  $Y_2O_3:Eu$  粉的 80%, 而且随粒径变小而下降。这是因为我们所用的样品均未经表面修饰, 纳米颗粒巨大的表面猝灭了发光。

(4) 当颗粒尺寸小于 10nm 时, 材料的发光性质中又出现了一系列新现象。首先, 发射光谱不仅谱线加宽(这种展宽在大于 10nm 的样品中也都存在), 而且基本结构也发生变化, 在 622nm 处出现了新的发光峰(图 4); 其次, 大于 10nm 样品中  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0$  荧光寿命都可用单指数形式来拟合, 而 5nm 样品的衰减曲线必须用双指数形式来拟合,  $\tau$  分别为 1.04ms 和 0.35ms。我们把这些现象归结于表面效应, 从表 3 中看出, 只有当颗粒尺寸小到 10nm 左右时, 表面原子/体内原子之比才达到了不可忽略的程度, 622nm 新峰的出现及  $\tau = 0.35ms$  的发光衰减均可归结于处于表面的  $Eu^{3+}$  形成的新的发光中心。这种分析也从高分辨率电镜对不同粒径的纳米  $Y_2O_3:Eu$  的形貌的观察中得到进一步的确认。图 5 是 5nm  $Y_2O_3:$

Eu 的高分辨率电镜的照片。可以看出样品由一无序层包裹的纳米微晶构成, 随着粒径的变小, 无序层所占的比例越来越大。M. Jissue 等人用激光

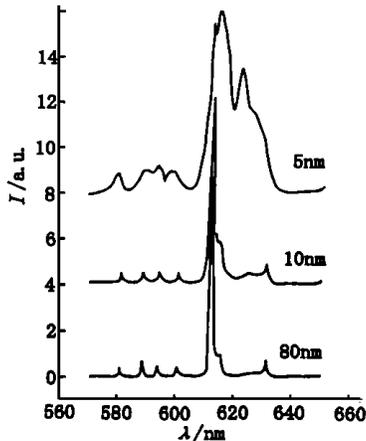


图 4 不同粒径样品的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of samples with different diameter.

蒸发  $Y_2O_3: Eu$  小球, 气相凝聚得到  $< 20nm$  的单斜  $Y_2O_3: Eu$ , 在该纳米样品中, 同样观察到了无序表面上的  $Eu^{3+}$  形成的新发光中心的发光<sup>[22]</sup>。

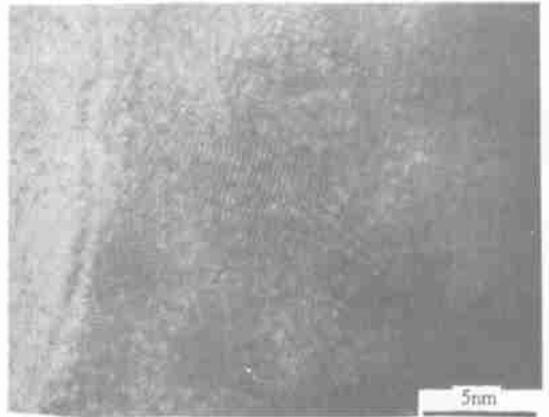


图 5 5nm  $Y_2O_3$  的高分辨率电镜照片

Fig. 5 High resolution electron microscope of 5nm  $Y_2O_3: Eu$ .

表 3 不同粒径的  $Y_2O_3: Eu$  的性质

Table 3 Properties of  $Y_2O_3: Eu$  with different particle sizes.

Sample	A	B	C	D	E
Particle size	3 $\mu m$	80nm	40nm	10nm	5nm
Surface to volume ratio*	$< 0.01$	0.07	0.14	0.49	0.78
CTS position	239nm	239nm	242nm	243nm	250nm
HWHM of peak 611nm(10K)	0.8nm	0.9nm	1.1nm	1.3nm	—
Lifetime of $^5D_0$ level( RT)	1.7ms	1.39ms	1.28ms	1.08ms	1.04, 0.35ms
Quenching concentration(mol%)	~ 6%		12~ 14%		~ 18%

\* A surface layer of 1nm is supposed

### 3 其它纳米发光材料

在其它的一些纳米发光材料中, 也发现了它们不同于体材料的性质, 如沉淀法制备的 20nm 的  $YPO_4: Pr$  中  $Pr^{3+}$  的发光浓度和温度特性与体材料有明显差异<sup>[23]</sup>; 溶胶提拉法制备的  $Zn_2SiO_4: Mn$  纳米微晶薄膜中观察到  $Mn^{2+}$  的吸收带的蓝移, 以及  $Mn^{2+}$  的荧光寿命的缩短, 与相同工艺条件下制得的  $Zn_2SiO_4: Mn$  粉末材料 (2 $\mu m$ ) 相比,  $Mn^{2+}$  发光的寿命缩短了 5 个量级<sup>[24]</sup>, 与纳米  $ZnS: Mn$  的结果相似。

用溶胶-凝胶法合成的 40~ 50nm 的  $LnBO_3: Eu$  ( $Ln = Y, Gd$ ) 的猝灭浓度和发光亮度均高于固相反应法制得的体材料  $LnBO_3: Eu$ 。但更深入的研究表明这种提高应归结于制备方法的不同:

溶胶-凝胶法制备的样品掺杂更均匀, 晶格更完善, 从而降低了能量在传递过程中向猝灭中

心的传递几率<sup>[25]</sup>。

### 4 有待解决的问题

纳米发光材料显示了许多奇特的性能, 使它成为一类极有希望的新型发光材料。同时它也向我们提出了许多有待进一步研究解决的问题。比如在纳米颗粒中激活剂的分布、分凝问题; 越过界面时能量传递机制的改变; 电-声子的相互作用与体材料的不同等等。都需要从实验和理论上作更深入的研究。在材料的实用化方面, 必须解决的关键问题是: 提高纳米材料的稳定性及提高它的发光亮度, 在这方面已经有一些可喜的结果, 现有的实验结果表明合适的制备方法和表面修饰手段<sup>[26, 27]</sup>是可以达到这一目的的。可以预期纳米发光材料会在光电子学和光子学的发展中发挥十分重要的作用。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, Nurmikko A. Optical properties of manganese doped nanocrystals of ZnS [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**: 416-419.
- [ 2 ] Bhargava R N, Gallagher D, Welker T. Doped nanocrystals of semiconductors— a new class of luminescent materials [J]. *J. Lumin.*, 1994, **60& 61**: 275-280.
- [ 3 ] Sooklal K, Cullum B S, Angel S M, Murphy C J. Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially localized  $Mn^{2+}$  [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 4551-4555.
- [ 4 ] Jungnickel V, Henneberger F. Luminescence related processes in semiconductor nanocrystals the strong confinement regime [J]. *J. Lumin.*, 1996, **70**: 238-252.
- [ 5 ] Chamarro M A, Voliotis V, Crousson R, *et al.* Optical properties of Mn doped CdS nanocrystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 1996, **159**: 853-856.
- [ 6 ] Yan X, Duan C, Ma Y, *et al.* Photoluminescence lifetime of nanocrystalline ZnS  $Mn^{2+}$  [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **58** (20): 13585-13589.
- [ 7 ] Pei Yihui, Liu Xingren. Cathodoluminescence and photoluminescence of the superfine  $Y_2O_3: Eu$  phosphor [J]. *Nanostruct. Mater.*, 1996, **17**(1): 52-57.
- [ 8 ] Konrad A, Fries T, Gahn A, Kummer F. Chemical vapor synthesis and luminescence properties of nanocrystalline cubic  $Y_2O_3: Eu$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(6): 3129-3133.
- [ 9 ] Igarashi T, Ihara M, Kusunoki T, Chno K, Isobe T, Senna M. Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer  $Y_2O_3: Eu$  phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(12): 1549-1551.
- [ 10 ] Eilers H, Tissue B M. Synthesis of nanophase ZnO,  $Eu_2O_3$  and  $ZrO_2$  by gas-phase condensation with cw- $CO_2$  laser heating [J]. *Mater. Lett.*, 1995, **24**: 261-265.
- [ 11 ] Tao Y, Zhao G, Zhang W, Xia S. Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline  $Y_2O_3: Eu$  phosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 1997, **32**(5): 501-506.
- [ 12 ] Xie P, Zhang W, Yin M, Tao Y, Xia S. Preparation of nanocrystalline  $Ln_2O_3: Eu$  ( $Ln = Gd, Y$ ) by combustion synthesis and photoluminescence [J]. *J. Inorg. Mater.*, 1998, **13**(1): 53-58 (in Chinese).
- [ 13 ] Yin M, Zhang W, Xia S, Krupa J C. Luminescence of nanometric scale  $Y_2SiO_5: Eu$  [J]. *J. Lumin.*, 1996, **68**: 335-339.
- [ 14 ] Xie P, Duan C, Zhang W, Yin M, Lou L, Xia S. Research on quenching concentration of nanocrystalline  $Y_2SiO_5: Eu$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1998, **19**(1): 19-23.
- [ 15 ] Zhang W, Xie P, Duan C, Yan K, Yin M, Lou L, Xia S, Krupa J C. Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline  $Y_2SiO_5: Eu$  [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **292**: 133-136.
- [ 16 ] Felsche. The crystal chemistry of the rare earth silicates [J]. *J. Structure and Bonding*, 1973, **13**: 104-112.
- [ 17 ] Zhang W, Zhang W, Duan C, Xia S. The study on the spectra of amorphous nanometer materials ( $Y, Eu$ )  $Y_2O_3: SiO_2$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1997, **18**(1): 15-22.
- [ 18 ] Zhang W, Zhang W, Yan K, Lian R, Yin M, Xia S. Luminescent properties and concentration quenching of nanocrystalline  $Y_{2-x}Si_xO_7: Eu_x$  [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1999, **20**(2): 97-101.
- [ 19 ] Yin M, Zhang W, Lou L, Xia S, Krupa J C. Spectroscopic properties of  $Eu^{3+}$  ions in  $X_T Y_2SiO_5$  at nanometric scale [J]. *Phys. B*, 1998, **254**: 141-147.
- [ 20 ] Duan C, Xia S, Zhang W, Yin M, Krupa J C. Theoretical study on complex f-f transition simulation of luminescence spectra of nanocrystalline  $X_T Y_2SiO_5: Eu$  [J]. *J. Alloys. Compd.*, 1998, **275-277**: 450-454.
- [ 21 ] Yin M, Duan C, Zhang W, Lou L, Xia S, Krupa J C. Site selectively excited luminescence and energy transfer of  $X_T Y_2SiO_5: Eu$  at nanometric scale [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(7): 3751-3757.
- [ 22 ] Williams D, Yuan H, Tissue B M. Synthesis dependence of the luminescence spectra and dynamics of  $Eu^{3+}: Y_2O_3$  nanocrystals [J]. *Lumin.*, 1999, **(83-84)**: 297-300.
- [ 23 ] Lian R, Yin M, Zhang W, Huo S, Wu W, Xia S. Chemical preparation, structure analysis and spectrum characteristics of  $YPO_4: Pr$  nanocrystal [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1999, **20**(2): 102-105.
- [ 24 ] Xie P, Zhang W, Xia S. Preparation by soft gel process and photoluminescence of  $Zn_2SiO_4: Mn$  nanocrystalline thin films [J]. *J. Chin. Uni. Sci. Tech.*, 1997, **27**(4): 389-394 (in Chinese).
- [ 25 ] Sharma P K, Nass R, Schmidt H. Effect of solvent, host precursor, dopant concentration and crystalline size on the fluorescence properties of  $Eu(III)$  doped Yttria [J]. *Opt. Mater.*, 1998, **10**: 161-169.
- [ 26 ] Wakefield G, Keron H A, Dooson P J, Hutchison J L. Synthesis and properties of sub-50nm europium oxide nanoparticles [J]. *J. Colloid & Interface Sci.*, 1999, **215**: 179-182.

# Preparation and Properties of Nanometric Scale Luminescent Materials Doped by Rare Earth

ZHANG Wei ping, YIN Min

(Physics Department, University of Science and Technology of China, Hefei 230026 China)

**Abstract:** This paper summarized the work in nanometric scale luminescent materials  $Y_2SiO_5:Eu$  and  $Ln_2O_3:Eu$  ( $Ln = Y, Gd$ ) prepared by sol-gel process and combustion synthesis respectively, including the excitation spectra, emission spectra, lifetime, concentration quenching and the dependence of them on the grain size. It is found that quenching concentration in nanocrystalline  $Y_2SiO_5:Eu$  and  $Ln_2O_3:Eu$  is higher than that in normal materials. This is ascribed to the influence of a confinement effect on resonant energy transfer in nanosized particles. These properties show that nanocrystalline luminescent materials has important potential applications.

Site selectively excited luminescence and energy transfer of  $X_{\Gamma}-Y_2SiO_5:Eu$  at nanometric scale were mentioned too. There were four different luminescent centers in nanosized  $X_{\Gamma}-Y_2SiO_5:Eu$ . Two of them belong to  $Eu^{3+}$  embedded in nanosized  $X_{\Gamma}-Y_2SiO_5:Eu$ , the other two attributed to trace of  $Y_2O_3:Eu$  and to a particular site on the surface. A pronounced excitation energy transfer between the two sites of nanosized  $X_{\Gamma}-Y_2SiO_5:Eu$  was observed and discussed.

**Key words:** nanometric materials; luminescence of rare earth;  $Y_2SiO_5:Eu$ ;  $Y_2O_3:Eu$

Received 25 October 2000

\*\*\*\*\*

## 通 知

因工作变动, 同意黄世华研究员辞去中国物理学会发光分科学会秘书长任职。经学会领导推荐, 征得绝大多数常务理事同意, 决定聘任申德振研究员任中国物理学会发光分科学会秘书长。

中国物理学会发光分科学会

2000 年 11 月

附: 申德振, 男, 1959 年生。研究员, 博士生导师。现任中国科学院长春光学精密机械与物理研究所所长助理, 中国科学院激发态物理开放研究实验室主任。

通讯处: 长春市人民大街 140 号, 邮编: 130022。

E-mail: dzshen@public.cc.jl.cn