

# 稀土掺杂氧化物纳米发光材料研究

宋宏伟

(吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 综述了稀土掺杂纳米发光材料方面的研究进展; 主要介绍稀土掺杂氧化物纳米晶与体相材料相比所具有的一些特有的光谱学性质, 包括光谱的移动与谱线的展宽、 $4f^N$  电子的跃迁与弛豫过程、表面局域环境和格位对称性、电子-声子耦合、能量传递、浓度猝灭、温度猝灭以及光诱导发光强度变化等光谱现象, 同时也探寻了其中的物理实质。主要对上转换纳米发光材料和一维纳米线、管的发光性质进行了介绍。

**关键词:** 稀土; 纳米晶; 光致发光; 表面效应; 能量传递

中图分类号: O482.31; O753.2

PACC: 7855

文献标识码: A

## 1 引言

众所周知, 随颗粒尺寸减小一个晶态系统的物理性质将产生显著的变化。与体相材料相比, 纳米材料表现出迥异的电子属性<sup>[1, 2]</sup>。1994年, Bhargava等报道了在 ZnS 纳米晶中  $Mn^{2+}$  的辐射跃迁速率比相应体材料提高了 5 个数量级<sup>[3]</sup>, 尽管这一研究结果随后遭到强烈的置疑<sup>[4]</sup>, 但纳米发光材料的研究从此引起人们的极大兴趣。稀土荧光材料被广泛应用于照明、阴极射线管、场发射和等离子体显示等领域<sup>[5, 6]</sup>, 因此相应的纳米材料也引起人们的广泛关注。人们期望纳米尺度的发光材料不仅能够提高发光效率, 而且可以提高显示的分辨率。此外, 纳米发光材料在生物活体标记等新的领域也展示出诱人的应用前景。

最初纳米发光材料的研究主要集中于纳米颗粒。人们采用各种不同的方法如溶胶-凝胶法、水解法、燃烧法、激光热蒸发来制备各种不同的纳米发光粉<sup>[7-18]</sup>。纳米发光粉显示出了一些特有的光学性质。Meltzer等人用光谱烧孔技术研究了  $Eu_2O_3$  纳米晶中电子-声子的相互作用, 得出均匀线宽与温度之间存在  $T^\alpha$  ( $3 < \alpha < 4$ ) 的依赖关系<sup>[19, 20]</sup>, 他们研究组也观察到纳米晶中  $Eu^{3+}$  的辐

离子的格位对称性随尺寸变化现象<sup>[22, 23]</sup>。在  $YBO_3: Eu^{3+}$  纳米晶中, Wei 等人观察到由于  $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  跃迁强度比的增大, 该材料的红光发射的色纯度因此得到显著改善<sup>[24]</sup>。一些文献也报道了纳米体系中稀土发光中心的猝灭浓度与体材料相比增大的现象<sup>[25-27]</sup>。一些研究结果表明在  $Ln_2O_3$  纳米晶中  $Er^{3+}$  或  $Tm^{3+}$  上转换发光的电子布居路径发生了很大变化<sup>[28-30]</sup>。本课题对  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  和  $Y_2O_3: Tb^{3+}$  纳米晶的紫外光诱导发光变化现象进行了系统研究, 在  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  中通过计算得出  $^5D_0 \rightarrow \Sigma^7F_7$  和  $^5D_1 \rightarrow \Sigma^7F_7$  的电子的辐射跃迁速率在一定的尺寸范围内, 随颗粒尺寸减小而增大的现象<sup>[31-36]</sup>。

近年来一维纳米结构材料(如纳米线和纳米管)的研究得到了人们特别的关注<sup>[37-39]</sup>。这种低维材料不仅能在未来的光电器件<sup>[28, 40]</sup>、数据存储<sup>[41]</sup>、生物和化学传感器<sup>[42]</sup>等领域发挥重要作用, 而且可以丰富人们对量子效应的基本认识。在一维稀土纳米材料方面各种不同材料体系及其发光性质也有不少报道<sup>[43]</sup>, 如  $LaPO_4: RE$  ( $RE = Eu^{3+}, Tb^{3+}$ ) 纳米线<sup>[44, 45]</sup> 和  $Ln_2O_3: RE$  纳米管<sup>[46-48]</sup>。我们最近的研究表明与零维纳米颗粒、

除此之外, 稀土上转换纳米发光材料、复合纳米材料、核壳结构的纳米发光材料也是当前研究的热点。上转换纳米发光材料在双光子荧光标识方面具有潜在的应用, 在核壳结构纳米发光材料中, 可以通过壳层对内核的表面钝化, 减少由表面缺陷和吸附基团所引起的无辐射跃迁, 从而提高发光效率; 另一方面, 也可以实现由内核到壳层或由壳层到核的能量传递等敏化发光功能。以下将就上述各个方面进行较为详细的阐述。

## 2 稀土掺杂纳米晶光谱特性

### 2.1 激子吸收带和电荷转移带的移动

$Ln_2O_3$  是目前研究较多的稀土离子激活基质材料, 虽然稀土离子 ( $Ln^{3+}$ ) 在晶格中占据  $C_2$  和  $S_6(C_{3i})$  两种不同的对称性格位, 但光发射主要源于  $C_2$  格位的  $4f^N-4f^N$  跃迁。 $Eu^{3+}$  离子具有非简并的  $^5D_0$  ( $\sim 17\,200\text{ cm}^{-1}$ ) 能级和阶梯状的  $^7F_j$  能级结构, 他们之间的电子辐射跃迁产生强发射; 另外,  $Eu^{3+}$  离子所处局域环境也能调制从  $^5D_0$  到  $^7F_j$  诸能级跃迁的发射强度, 这使  $Eu^{3+}$  离子得到广泛应用。对于占据  $C_2$  格位的  $Eu^{3+}$ , 其  $^5D_0$  能级发射的激发谱包含两部分, 一部分是  $Eu^{3+}$  内壳层的  $4f-4f$  线状跃迁; 另一部分是两个低于  $280\text{ nm}$  的宽带, 分别是  $O^{2-}$  到  $Eu^{3+}$  的电荷转移带 ( $\sim 254\text{ nm}$ ,  $4.88\text{ eV}$ ) 和基质吸收 ( $\sim 211\text{ nm}$ ,  $5.88\text{ eV}$ )。

以往的一些研究结果表明:  $Ln_2O_3:Eu^{3+}$  纳米晶中基质吸收与体材料相比发生了蓝移, 并多被认为是限域效应引起的。Mercier 等人研究了  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  纳米颗粒在紫外和可见光谱区域的发光性质, 观察到了带隙的蓝移<sup>[51]</sup>; 从体材料到纳米材料带隙  $\Delta E_g$  移动约  $\sim 0.14\text{ eV}$  ( $1\,130\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[52]</sup>。Wei 等人研究了  $YBO_3:Eu^{3+}$  纳米晶的真空紫外激发光谱, 观察到激子激发带随颗粒尺寸减小发生数十到数百纳米的蓝移<sup>[53]</sup>。本课题组在研究  $La_2O_3:Eu^{3+}$  纳米线时同样观察到了激子带的蓝移现象; 当纳米线的尺寸减小到  $10\sim 20\text{ nm}$  时, 激子吸收带移动了  $\sim 0.27\text{ eV}$ <sup>[54]</sup>。Konrad 等研究发现纯立方相  $Y_2O_3$  纳米晶的吸收边发生蓝移、展宽, 并表现出尺寸和温度的依赖性<sup>[55]</sup>。当颗粒尺寸从微米级减小到纳米级时, 基质的吸收边很明显地发生了蓝移, 并且温度越高蓝移越大。他们通过定量的计算表明, 这种移动趋势与

量子限域效应所预测的结果并不一致, 因此将激子带的移动和展宽归因于激发态晶格弛豫能  $S_v h\omega_v$  的增加, 主要包括以下几个物理因素。首先, 由于表面应力的存在, 吉布斯-汤姆森效应引起的静压可能增加了声子能量  $h\omega_v$  或耦合常数  $S_v$ <sup>[55]</sup>。其次, 激子-声子耦合常数具有颗粒尺寸依赖性, 随颗粒尺寸减小而增大, 这在  $CdS_xSe_{1-x}$  纳米晶中已经得到证实。总之, 镧系氧化物纳米晶中激子吸收带的蓝移不单是限域效应导致的, 激子-声子耦合的贡献也是不容忽视的。

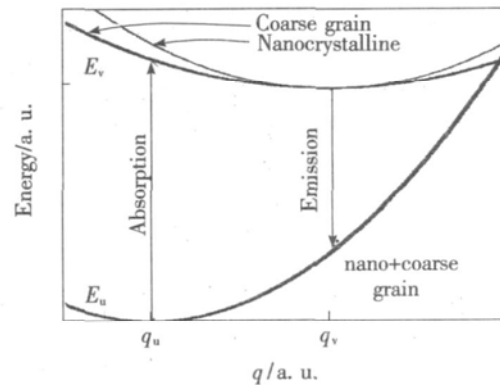


图 1 普通颗粒状和纳米晶  $Y_2O_3$  的位形坐标示意图  
Fig 1 Configuration coordinate diagram for coarse grain and nanocrystalline yttria at 300 K.

对于电荷转移带的变化, 不同文献的描述十分矛盾。Tao 等人发现当颗粒尺寸从  $80\text{ nm}$  减小到  $5\text{ nm}$  时, 燃烧法制备的立方相  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  中电荷转移带红移  $11\text{ nm}$ <sup>[56]</sup>。类似的结果也被其他研究者<sup>[57, 58]</sup>或在其他体系中所观察到<sup>[53]</sup>。与此相反, Igarashi 等人在研究化学气相沉积法制备的  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  纳米晶时却观察到了电荷转移带的蓝移现象<sup>[59]</sup>。Konrad 和本课题组则观察到随尺寸的变化电荷转移带没有显著移动<sup>[55, 31]</sup>。这表明颗粒尺寸并不是引起电荷转移带位置变化的决定性因素。由于电荷转移带的跃迁发生在  $O^{2-}$  的  $2p$  轨道电子和  $Eu^{3+}$  的  $4f$  轨道之间, 因而它与  $O^{2-}$  和  $Eu^{3+}$  之间的共价性以及  $Eu^{3+}$  的配位环境有着密切的关系。电子从  $O^{2-}$  到  $Eu^{3+}$  跃迁能的降低意味着  $O^{2-}$  和  $Eu^{3+}$  之间共价性的增加, 离子性的降低<sup>[60-62]</sup>。电荷转移跃迁的位置强烈地依赖于材料的结晶性、 $Eu^{3+}$  的掺杂浓度 (因为它可以改变晶胞参数), 以及  $Eu^{3+}$  的格位对称性等<sup>[63]</sup>。在  $Eu^{3+}$  掺杂的粉末材料中, 电荷转移带随掺杂浓度的增加移向长波侧<sup>[64]</sup>。以上所述的

实验并未对这些因素加以细致的考虑。另外,在激发光谱的测量中,多采用氙灯作为激发光源,200~250 nm 间弱的紫外光输出将导致系统误差。另外需要指出的是,由于激子的激发截面远大于电荷转移激发过程,导致激子过程的激发辐射穿透深度很小( $\sim 100$  nm)<sup>[65]</sup>,激子激发过程更容易被表面缺陷所猝灭。因而随尺寸的减小辐射强度猝灭得更快。

## 2.2 纳米晶中的表面局域环境与格位对称性

在纳米晶中由于大量原子处于表面,因而存在大量由于配位不饱和产生的表面悬键和缺陷态,这使表面原子和离子局域环境与内部不同。 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米颗粒的研究表明表面  $\text{Eu}^{3+}$  相应体材料有较低的对称性<sup>[66,67]</sup>。由于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  是超灵敏跃迁,它常用作探针来研究材料的局域环境。相比之下,不同晶体环境中  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$  磁偶极跃迁的振子强度可视为近似不变。大量的研究表明,由于纳米材料中发光中心周围局域环境的紊乱,其发射谱线相应于体材料明显展宽<sup>[35,67]</sup>。当颗粒尺寸减小时,  $I({}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1)$  的发射强度比增加。本课题组和 Boyer 等都发现了  $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ ) 中稍微增大的  $I({}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1)$  强度比。Wei 等人观察到了随尺寸的减小  $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶中该强度比显著增加<sup>[68]</sup>。 ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  跃迁和  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$  跃迁的强度比与  $\text{Eu}^{3+}$  的局域环境密切相关,一般来说,大的强度比对应  $\text{Eu}^{3+}$  的较低的格位对称性。在  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶中,发射光谱的移动和新的发射谱线的出现时有所报道<sup>[69~71]</sup>,不同文献的结果也相互矛盾。新发射峰的出现可能主要源于新相、杂相或无定形相的存在,而当其含量少于 1% 时很难被 XRD 检测到。光谱的移动主要源于纳米晶中晶格常数的变化和表面压力的增大<sup>[72]</sup>。

格位选择激发实验是研究激活剂所处局域环境和格位对称性的有力手段。本课题组在 10 K 下通过监测 609 nm 的发射研究了燃烧法制备的立方相  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶中  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$  格位选择激发谱,发现除  $C_2$  格位  $\text{Eu}^{3+}$  的 580.6 nm 的激发线外,还伴随有一个位于 579.9 nm 的宽激发线。既然  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$  这个 0-0 跃迁的初态和终态都是非简并的,在任何条件下都不产生晶场劈裂,因而不同的激发线对应不同的格位。图 2 清晰地证实了

579.9 nm 处宽线的相对强度的颗粒尺寸依赖性。激发光谱的变温实验表明这个新带不是声子边带。格位选择发光衰减实验表明源于 579.9 nm 峰激发的发射寿命 ( $\tau = 1.52$  ms) 稍短于 580.6 nm 峰激发的发射寿命 ( $\tau = 1.81$  ms)<sup>[23]</sup>。Tissue 等人研究了气相浓缩法制备的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的相分布和颗粒尺寸,发现不同温度退火的样品的激发光谱具有类似的现象<sup>[67]</sup>。

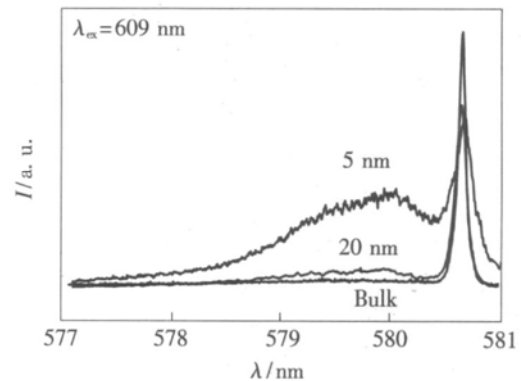


图 2 不同颗粒尺寸的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶中  $\text{Eu}^{3+}$  的选择激发光谱 (10 K)。580.6 nm 的峰被归一化

Fig 2 Excitation spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  in different sized  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  nano-powders at 10 K. The spectra are normalized by 580.6 nm peak intensity.

本课题组对不同的氧化物纳米晶中  $\text{Eu}^{3+}$  的格位对称性进行了系统研究。在水热法制备的 Vaterite 型的  $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶中,选择激发实验表明至少存在两个  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$  格位,而体材料中只有一个格位<sup>[73]</sup>。两个格位激发峰的位置分别位于 580.84 nm (格位 A) 和 579.48 nm (格位 B),后者较前者展宽。 $\text{Eu}^{3+}$  在格位 A 和 B 的发光寿命分别为 2.69, 0.59 ms。Wei 等人也类似地观察到了  $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶中有几个不同的格位<sup>[68]</sup>。在单斜相的  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的激发光谱也存在两个  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$  的激发线,分别位于 579 nm (M) 和 582 nm (N) 处。579 nm 处的激发峰相对较宽,其相对强度随颗粒减小而增大。579 nm 处的频率选择发射光谱也较 582 nm 的激发明明显展宽。宽线的衰减时间常数较短(数十微秒),而窄线的衰减时间常数较长(数百微秒)。在不同氧化物纳米晶中的格位选择激发实验表明纳米晶中  $\text{Eu}^{3+}$  的发光具有几个较普遍的特征: (1) 同体材料相比,纳米晶中有新的  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_0$  激发谱线出现; (2) 新谱线通常位于相应体材料谱线的高能侧;

(3)新谱线同体材料的本征谱线相比有所展宽,寿命较短;(4)新谱线相对强度随颗粒尺寸减小而增加。

上述几点是位于纳米晶表面或近表面的  $\text{Eu}^{3+}$  发射的典型特征。当  $\text{Eu}^{3+}$  位于纳米晶表面或近表面时,其周围的局域环境变得无序,谱线的非均匀线宽增大。由于表面晶格畸变,  $\text{Eu}^{3+}$  所处的晶场强度降低,这使表面  $\text{Eu}^{3+}$  内电子排斥作用增加,电子云发生重排,  ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_0$  的激发带的蓝移与这种电子云重排效应有关。在表面,由于缺陷态的存在,无辐射弛豫速率通常增大,导致发光寿命缩短。需要指出的是,一些纳米晶的表面  $\text{Eu}^{3+}$  的辐射跃迁速率也增大了。

### 2.3 发光动力学,辐射和无辐射跃迁速率

发光寿命  $\tau$  取决于激发态的辐射和无辐射跃迁速率,可表示如下:

$$\tau = \frac{1}{W_R + W_{NR}(T)} \quad (1)$$

其中  $W_R$  和  $W_{NR}$  分别是辐射和无辐射跃迁速率,后者具有显著的温度依赖性。在  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  等燃烧法制备的纳米晶中,发光寿命随颗粒尺寸的减小而变短,这主要可被归因于增大的无辐射弛豫速率。稀土掺杂的纳米材料中较大的表体比诱导了大量的表面缺陷态,成为无辐射弛豫的通道。事实上,由于晶格畸变,辐射跃迁速率也随尺寸减小而变化。如果假设辐射跃迁速率几乎独立于温度,而无辐射弛豫与温度密切相关,辐射和无辐射跃迁速率则可以通过发光寿命的变温实验来确定<sup>[34]</sup>。根据多声子弛豫理论,无辐射跃迁速率可以表达为:

$$W_{NR}(T) = W_{NR}(0) (1 + \langle n \rangle)^{\Delta E / \hbar\omega} \quad (2)$$

其中  $W_{NR}(0)$  为绝对零度下的无辐射跃迁速率,  $\Delta E$  为发生多声子弛豫的两个能级间距,  $\langle n \rangle = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)}$  为有效声子模式布局数,那么寿命与温度的关系可以表示为<sup>[34]</sup>:

$$\tau = \frac{1}{W_{OR} + W_{NR}(0) / [1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]^{\Delta E / \hbar\omega}} \quad (3)$$

在  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶中,我们测量了随温度变化的  ${}^5\text{D}_1$  能级寿命并与相应体材料进行了对比,拟合出了辐射跃迁速率和无辐射跃迁速率,如表 1 所示<sup>[34]</sup>。结果表明不仅  ${}^5\text{D}_1$ - ${}^5\text{D}_0$  的无辐射跃

迁速率随材料尺寸的减小而增加,而且  ${}^5\text{D}_1$ - $\sum{}^7\text{F}_j$  的辐射跃迁速率也发生了相同规律的变化。稀土离子的 4f 电子态波函数比纳米粒子尺寸要小一个数量级,因此纳米颗粒尺度对电子的量子限域作用很难发生。对于  ${}^5\text{D}_0$  能级,利用同样的方法推断出 20 nm 和 5 nm 的纳米晶中  ${}^5\text{D}_0$ - $\sum{}^7\text{F}_j$  电子跃迁速率分别是  $536\ 923\ \text{s}^{-1}$ , 说明辐射跃迁速率随着材料尺寸的减小而增加。辐射跃迁速率的增加被归因于晶格畸变导致的电偶极跃迁的增加<sup>[34, 35]</sup>。Igarashi 等人报道了  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的扭曲度是微米颗粒的 7 倍<sup>[59]</sup>, 这是  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶中晶格对称性降低,电偶极跃迁速率增加的有力证据。本课题组和 Boyer 等人观察到在室温下  $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$  的发射强度比随颗粒尺寸减小而增加的现象,这也是由于纳米晶中晶格对称性降低,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  电偶极跃迁几率增加的结果。另外一些研究结果恰恰相反,纳米材料中稀土离子的荧光寿命长于体材料。Williams 等人报道了在尺寸为 23 nm 的  $\text{Y}_2\text{O}_3:0.1\% \text{Eu}^{3+}$  纳米晶中,其荧光寿命为 1.32 ms 而在其对应的体材料中寿命为 0.82 ms<sup>[22, 75, 76]</sup>。Schmechel 等人发现立方相  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  中  ${}^5\text{D}_0$  能级的寿命在体材料 (2.6%  $\text{Eu}^{3+}$ ) 中为 1.4 ms 而在 5 nm 的纳米材料 (0.7%  $\text{Eu}^{3+}$ ) 中增加到 3.8 ms<sup>[65]</sup>。本课题组测量了水热法制备的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (2%) 纳米晶  ${}^5\text{D}_0$  能级的荧光寿命,发现在纳米材料中其荧光寿命 (1.3 ms) 远长于体材料 (0.52 ms)。对于低  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的纳米晶,寿命增加源于辐射跃迁速率的减小<sup>[65, 77, 78]</sup>。

表 1  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶中辐射与无辐射跃迁速率随颗粒尺寸的变化<sup>[34]</sup>

Table 1 Variation of radiative and nonradiative transition rates with particle size in various  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nano-powders  $\text{ms}^{-1}$

Particle size	5 nm	20 nm	3 $\mu\text{m}$
$W_1$	4.7	4.1	3.8
$W_{10}$	4.5	3.2	2.7

Meltzer 等人研究了  $\text{Eu}^{3+}$  在不同基质的纳米晶中  ${}^5\text{D}_0$  能级的荧光寿命<sup>[80]</sup>, 发现周围的介质对寿命有很大的影响,并将其归因于介质折射率的变化。根据 Lorentz 模型,辐射跃迁的寿命可以表示为<sup>[21]</sup>:

$$\tau_r \approx \frac{1}{f(ED)} \frac{\lambda_0^2}{\left| \frac{1}{3}(n^2 + 2) \right|^2 n} \quad (4)$$

其中  $f(ED)$  是电偶极跃迁振子强度,  $\lambda_0$  为真空中的波长,  $n$  是材料折射率。荧光寿命受基质的影响是源于不同基质中, 周围光学介质的辐射场极化强度及声子态密度的变化。Meltzer 等人认为, 纳米晶只占据介质中一个很小的空间体积, 所以折射率应该表示为  $n(x)_{\text{eff}} = xn + (1-x)n_{\text{med}}$  其中  $x$  代表纳米晶占据空间部分的参数,  $n_{\text{med}}$  代表周围介质的折射率<sup>[21]</sup>。图 3 给出了室温下  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中 C 和 A 格位  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0$  辐射跃迁寿命与周围介质折射率的关系, 实线: 利用式 (4) 纳米晶样品 C 格位的拟合, 拟合参数分别为  $x = 0.1, 0.23, 5$ 。一般来说, 样品周围介质是空气, 空气的折射率 ( $n_{\text{air}} \approx 1$ ) 远小于固体介质的折射率, 这将导致辐射跃迁速率的减小。

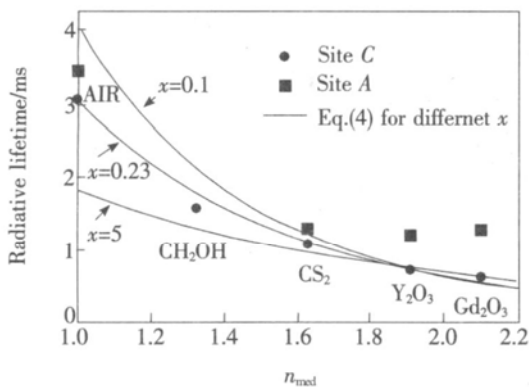


图 3 295 K 下,  $\text{Eu}^{3+}$  在 C 和 A 格位  $^5\text{D}_0$  辐射跃迁寿命与介质折射率的关系

Fig 3 The dependence of the  $^5\text{D}_0$  radiative lifetime for the  $\text{Eu}^{3+}$  C and A sites upon the index of refraction of the medium  $n_{\text{med}}$  at  $T = 295$  K. Solid lines fits for nanocrystalline samples (site C) using Eq (4) with different filling factors  $x = 0.1, 0.23$  and 5

## 2.4 浓度猝灭

研究发现, 在纳米晶中浓度猝灭现象得到一定程度的抑制。Zhang 等人研究了  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SD}_5$  纳米晶 (50 nm) 中的浓度猝灭, 并与体材料进行了对比<sup>[25]</sup>。在体材料中  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SD}_5$  的猝灭浓度为  $x = 0.2$  而纳米材料中增加到  $x = 0.6$ 。在立方相的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  体材料中  $\text{Eu}^{3+}$  的猝灭浓度为  $\sim 6\%$ , 而其纳米晶中  $\text{Eu}^{3+}$  的猝灭浓度接近  $12\% \sim 14\%$ <sup>[56]</sup>。在  $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  材料中, 体材料的猝灭浓度约为  $10\%$ , 而纳米材料 (30~50 nm) 却

达到了  $15\% \sim 20\%$ <sup>[24]</sup>。在  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米 (20~60 nm) 材料中, 猝灭浓度从体材料的  $5\%$  提高到了  $10\%$ 。在  $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  纳米 (20 nm) 材料中, 猝灭浓度则从体材料的  $5\%$  提高到  $8\%$ <sup>[81]</sup> 以上。

纳米材料中猝灭浓度的提高主要由于颗粒界面的存在而阻隔了发光中心之间的能量传递<sup>[25]</sup>。由于在材料制备过程中引入一些缺陷以及原材料中存在的杂质, 即使在掺杂浓度较低的样品中也不可避免的含有猝灭中心。当发光中心靠近猝灭中心时, 能量无辐射地传递给猝灭中心。另外, 当发光中心间的距离足够近时, 能量由被激发的发光中心传递给没被激发的发光中心, 产生交叉弛豫。在发光材料中, 当发光中心浓度较低时, 可以认为大多数被激发的发光中心是孤立的, 只有距离很近的极少数发光中心之间才能发生能量传递, 这时浓度猝灭现象并不明显。而当发光中心的浓度增加, 发光中心间的距离减小导致能量传递的速率远大于辐射跃迁速率时, 便产生了浓度猝灭。另外, 距离足够近的发光中心在晶体中形成共振能量传递对, 导致激发能在发光中心中迁移。如果发光中心靠近猝灭中心, 能量便会无辐射弛豫。总之, 当发光中心的能量很高时, 大部分被激发的发光中心的能量在发生辐射跃迁之前无辐射传递给猝灭中心, 导致浓度猝灭。

在纳米材料中, 由于单个纳米颗粒中有限的原胞数量, 存在单个纳米颗粒中的陷阱数量也是有限的, 而且在纳米粒子中陷阱的分布呈现较大的随机性。因此, 由于纳米颗粒的边界作用, 发光中心的激发能量只能在一个颗粒中共振传播。所以相对于体材料来说, 纳米材料存在更高的猝灭浓度。另外, 在纳米颗粒中, 一些内部缺陷中心例如层错或位错减少, 这也是导致浓度猝灭效应降低的原因。

## 2.5 电子-声子耦合

电子-声子耦合会对发射光谱产生很多影响, 例如影响谱线宽度、弛豫过程以及声子带边。在体材料中, 声学声子的一些影响例如无辐射弛豫和光学失相过程已经得到了很好的研究。纳米材料由于小尺寸效应导致了它在光学和热学性质上与体材料有着很多不同, 引起了人们极大的关注。在体材料中, 根据德拜模型声子态密度在靠近布里渊区中心时形成一个连续的带; 而在纳米材料中, 由于有限的原子数量, 声子态被改变, 对于一



个独立的纳米颗粒来说声子谱线出现分立,一些低频振动不能在纳米颗粒中传播<sup>[83,84]</sup>。

光谱的分辨率取决于零声子线的均匀展宽,主要受两个因素的影响:能级寿命  $T_1$  和温度决定的纯失相时间  $T_2$  (相弛豫时间)。纯失相时间是寿命的一种,由电子-声子或其他相互作用决定<sup>[105]</sup>:

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2} \quad (5)$$

掺杂分子单电子态的寿命一般在  $10^{-8} \sim 10^{-10}$  s,相应的线宽在  $10^{-1} \sim 10^{-3}$   $\text{cm}^{-1}$  范围内,但是由于  $T_2$  的贡献,低温时均匀线宽一般在  $1 \sim 10$   $\text{cm}^{-1}$ 。在一般的晶体中,双声子 Raman 过程是引起谱线展宽的主要机制;在电子-声子弱相互作用时,在低温下均匀展宽与温度的关系为  $\frac{1}{T_2} \propto T^7$ ,在高温时为  $\frac{1}{T_2} \propto T^2$ 。

Meltzer 等人通过  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  的光谱烧孔研究了低温 ( $1 \sim 15$  K) 下在  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  纳米晶中的光学失相过程<sup>[20]</sup>,发现在纳米晶中  $\text{Eu}^{3+}$  的均匀线宽要宽于体材料,并且孔的宽度随着颗粒尺寸的减小温度的升高而增加 (图 4 纳米晶的尺寸分别为 5.4, 7.6, 11.6 nm)。其中均匀线宽与温度的依赖关系为  $\Gamma \propto T^\alpha$  ( $3 < \alpha \leq 4$ ),与尺寸的依赖关系为  $R^{-2.5}$ 。系统的动力学过程受颗粒尺寸的影响可以理解为由于尺寸减小而增强了电子-声子相互作用<sup>[20]</sup>。

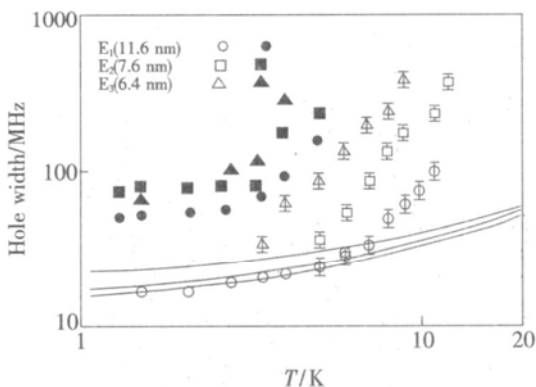


图 4  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  纳米晶中点 A 和 B/C 光谱烧孔宽度与温度的关系

Fig 4 Spectral hole width as a function of temperature for sites A and B/C in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nanoparticles with mean diameters of 5.4, 7.6, and 11.6 nm.

## 2.6 温度猝灭

温度主要对无辐射跃迁速率产生影响。温度

升高导致无辐射跃迁速率增加,所以很多发光粉的发光强度随温度升高而减弱 (温度猝灭)。稀土掺杂的纳米材料展现了与体材料不同的温度猝灭性质。本课题组研究了 488 nm 激发下  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  纳米晶随温度变化的发光性质,发现与相应的体材料相比纳米晶中温度猝灭得到了抑制<sup>[85~87]</sup>。

$\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7F_2$  能级与基态  ${}^7F_0$  能级间距大于  $900$   $\text{cm}^{-1}$ ,考虑到  ${}^7F_2$  能级晶体场的劈裂等因素,488 nm 激发光与  $\text{Eu}^{3+}$  离子  ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_2$  跃迁是共振的。一方面,  ${}^7F_2$  能级的热布局数随着温度的升高而增加,导致了  $\text{Eu}^{3+}$  离子  ${}^5D_0$  能级发射的增强;另一方面,热效应随温度的升高而增加,导致  $\text{Eu}^{3+}$  离子发射的减弱。考虑到这两个过程,  $\text{Eu}^{3+}$  的发射强度随温度的变化可以表达为<sup>[87]</sup>:

$$I(T) = \frac{\alpha \exp(-\Delta E_{20}/k_B T)}{[\sum_j g_j \exp(-\Delta E_{j0}/k_B T) (1 + \beta \exp(T/T_c))]} \quad (6)$$

其中  $\alpha$  为常数,与  ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_2$  的激发截面和激发光功

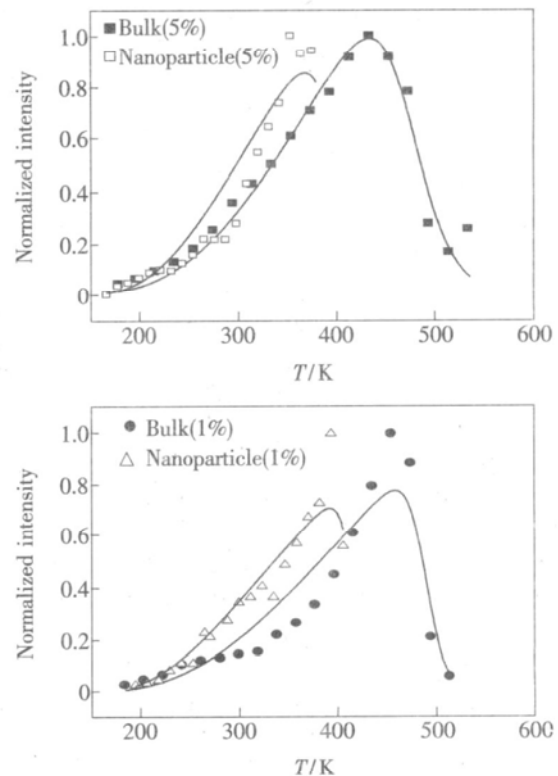


图 5  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶和体材料中  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  发射强度与温度的关系

Fig 5 Dependence of  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  emission intensity on temperature for bulk and nanoparticle (NP)  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  powders

率密度成正比;  $\Delta E_{J_0}$  为  ${}^7F_J$  和  ${}^7F_0$  能级间距;  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $g_i$  为  ${}^7F_i$  能级简并度;  $\beta$  和  $T_c$  代表热猝灭的常数, 其数值增加表示热猝灭增强。图 5 所示的是  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米材料和体材料中发射强度随温度的变化关系, 符号表示的是实验数据点, 实线是利用方程 (6) 的拟合曲线。其中未知参数可以通过拟合得到, 结果表明对于相同的  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度, 纳米材料中的热猝灭速率小于体材料。在对其它材料体系如  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  的研究中, 也得到了类似的研究结果。

与浓度猝灭相似, 温度猝灭同样也是由于增加的无辐射弛豫和向缺陷态的能量传递导致的。在纳米颗粒表面, 与表面缺陷邻近的稀土离子对发光没有贡献, 而不靠近缺陷的稀土离子仍然充当发光中心。纳米材料中, 由于颗粒的边界使表面的发光中心向缺陷态的能量传递减少导致处在表面的稀土发光中心的热猝灭速率减小<sup>[85]</sup>, 所以热猝灭温度升高。纳米晶中减弱的热猝灭效应也可以通过电子-声子耦合随温度的弱依赖关系来解释。

## 2.7 能量传递

能量传递是稀土离子发光中一个重要的现象。对于大多数发光粉, 发光都是通过基质向稀土离子的能量传递实现的, 因为在紫外和真空紫外激发下, 稀土离子  $4f^N - 4f^N$  跃迁的激发截面要远小于基质的激发截面。另外, 不同稀土离子之间的能量传递 ( $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$ )<sup>[88-92]</sup> 是实现高效发光的有效途径。 $\text{Ce}^{3+}$  较低的  $4f^d$  能级恰好可以被真空紫外光激发, 在很多基质中其能量可以有效地传递给  $\text{Tb}^{3+}$  产生绿光发射。另外,  $\text{Yb}^{3+}$  离子在红外区域 (980 nm) 存在较强的吸收, 能量可以有效地传递给其他三价的稀土离子, 如  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  实现红外到可见的上转换发射。一些工作对比地研究了纳米材料和体材料中能量传递的性质。

本课题组对比研究了  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  纳米晶 (10 nm) 和体材料中的能量传递。在共掺杂的样品中, 寿命的倒数可以表示为:

$$\tau^{-1} \propto R_C + R_{ET} \times [\text{Tb}^{3+}] \quad (7)$$

其中  $R_C$  是  $\text{Ce}^{3+}$  总的电子跃迁速率, 包括辐射和无辐射过程,  $R_{ET}$  为  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  平均能量传递速率,  $[\text{Tb}^{3+}]$  是  $\text{Tb}^{3+}$  的浓度。通过拟合, 得到纳米

材料中  $R_C$  为  $6.3 \times 10^{-2} \text{ ns}^{-1}$ , 微米材料中  $R_C$  为  $5.2 \times 10^{-2} \text{ ns}^{-1}$ ;  $R_{ET}$  在纳米材料和微米材料中分别为  $0.44 \text{ l. } 30 \text{ ns}^{-1} \text{ m} \cdot \text{ol}^{-1}$ 。结果表明相对于体材料, 在纳米材料中  $\text{Ce}^{3+}$  (施主)  $\rightarrow \text{Tb}^{3+}$  (受主) 能量传递速率减小。 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  能量传递效率在纳米材料中也是减少的<sup>[50]</sup>。

Chen 等人研究了在  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  纳米晶 (2.5~30 nm) 中,  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  能量传递与尺寸的依赖关系, 结果如图 6 所示<sup>[93]</sup>。为了对比, 认为体材料的效率为 100%。当材料尺寸由 30 nm 减小到 2 nm, 声子辅助的能量传递效率迅速减弱, 10 nm 的纳米粒子能量传递效率大约为体材料的 86%。另外, 当材料尺寸小于 20 nm 时, 共振能量传递速率也显著减小。纳米材料中能量传递由尺寸分布和分立的声子态密度决定。在纳米材料中由于低频声子模式的改变使能量传递的效率降低。而且从体材料到纳米材料, 能级位置的移动也会导致激发和吸收能的能量失配使能量传递速率改变<sup>[93]</sup>。

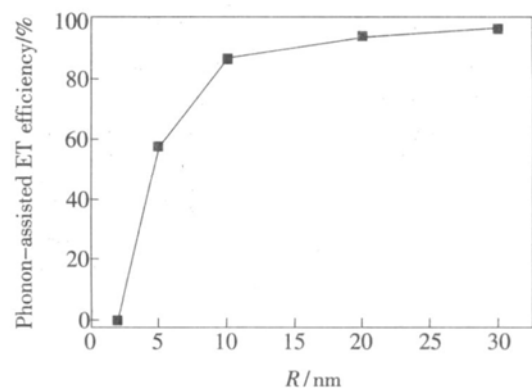


图 6 295 K 下纳米  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}$  (2%) 中声子辅助的能量传递效率与颗粒尺寸的关系

Fig 6 Phonon-assisted ET efficiency as a function of particle size in nano- $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}$  (2%) samples at 295 K.

## 2.8 发光强度

在绝大多数报道中, 纳米材料的发光量子效率要低于相应的体材料, 最主要的原因是纳米材料中的表面缺陷对发光的猝灭作用, 这已成为提高纳米材料量子效率的主要障碍<sup>[94]</sup>。另外, 在纳米材料中, 表面光散射的增强减弱了光吸收。尽管如此, 一些研究组报道了在纳米材料中发光强度和量子效率要高于相应的体材料。Goldburt 等人<sup>[95]</sup>利用溶胶-凝胶方法制备了  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  纳米晶 (2~10 nm), 观察到发光强度随颗粒尺寸的减小而增强。当尺寸从 10 nm 减小到 2 nm 时, 强度

增加了几倍。Shama 等人<sup>[96]</sup>利用湿化学方法制备了  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  纳米晶并对表面进行了修饰。他们观察到当材料尺寸从 6  $\mu m$  减小到 10 nm, 也即修饰剂质量分数从 0 增加到 10% 时,  $^5D_0-^7F_2$  的发光强度随材料尺寸减小而增强。含有 10% 表面修饰的样品中,  $^5D_0-^7F_2$  发射强度增加了 5 倍, 并将其归因于限域效应。实际上, 在稀土离子掺杂的纳米材料中,  $4f$  电子很难产生明显的限域效应。Zhang 等人研究了  $Y_{2-x}Eu_xSD_5$  纳米晶与体材料相比观察到了较高的发光强度<sup>[25]</sup>。事实上, 上述的结果都是基于相对比较, 结果并不是完全可靠的。

## 2.9 $Eu^{3+}$ 和 $Tb^{3+}$ 掺杂纳米晶中光诱导发光变化

紫外光辐照会引起纳米晶发光强度的变化, 这一现象最早发现于  $ZnS:Mn^{2+}$  纳米晶, 且在半导体纳米晶中得到了较多的研究<sup>[97]</sup>。在稀土掺杂的纳米材料中,  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  和  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  纳米晶的光辐照光谱变化已经被系统地研究过, 由此可以深入认识氧化物基质、电荷迁移带以及表面态间的相互作用<sup>[31, 32, 35, 98]</sup>。图 7(a) 是  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  纳米管在光辐照前后激发光谱 ( $\lambda_{ex} = 610$  nm) 中电荷迁移带的变化<sup>[98]</sup>。在图 7(a) 中可以看出, 当样品在 230 nm 或者 245 nm 光辐照下, 电荷迁移带总体强度降低, 当样品在 260 nm 光辐照下, 电荷迁移带的长波部分的强度减弱而短波部分增强。这个现象表明紫外辐照引发光谱变化是具有波长选择性的。如图 7(b) 所示, 将该激发光谱分解为 A 和 B 两部分, 代表两种不同局域环境  $Eu^{3+}$  的电荷转移跃迁。A 部分随荧光辐照增强, B 部分随荧光辐照减弱。我们认为经过紫外光辐照后电荷迁移带强度变化是由不同过程导致的。一个过程是  $O^{2-}$  的  $2p$  电子被附近的缺陷通过隧穿作用捕获, 而这个隧穿过程与  $O^{2-}$  到  $Eu^{3+}$  电荷迁移跃迁是竞争关系, 所以导致电荷迁移带的强度降低。另一个过程是: 假设  $Eu^{3+}$  周围相对混乱的局域环境变得更加有序, 从而导致无序的成分 B 相对降低, 有序的成分 A 则增强 [图 12(b)]<sup>[98]</sup>。在这个过程中, 像氧空位这样的缺陷也可以被修饰, 从而导致发光增强。光辐照引发光谱变化非常依赖于波长和粒径, 波长越短, 粒径越小, 则强度变化越明显<sup>[98]</sup>。

本课题组研究了用同样方法合成的  $Y_2O_3:Tb^{3+}$

纳米晶, 发现  $Tb^{3+}$  的  $^5D_4-^7F_3$  发射强度在紫外光辐照下增强。辐照引起强度变化的波长和粒径依赖关系与  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  纳米晶相似<sup>[32, 35, 98]</sup>。用电子自旋共振 (ESR) 实验来揭示这些现象的起源。在图 8 中<sup>[32]</sup>,

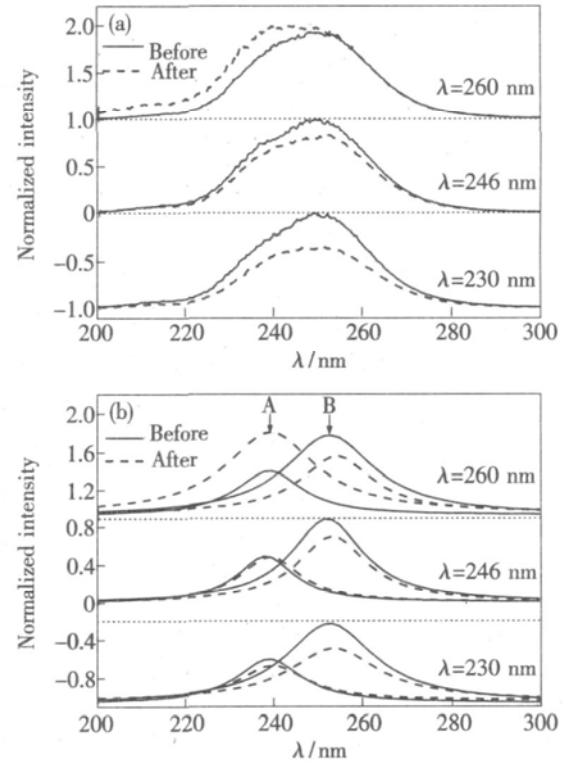


图 7 不同波长紫外辐照前后, 监测 610 nm,  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  纳米管  $Eu^{3+}$  的激发光谱中电荷迁移带的变化

Fig 7 Charge transfer bands for  $Eu^{3+}$  in  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanotubes in the excitation spectra of the emission at 610 nm, measured before and after irradiation with various ultraviolet radiation wavelengths

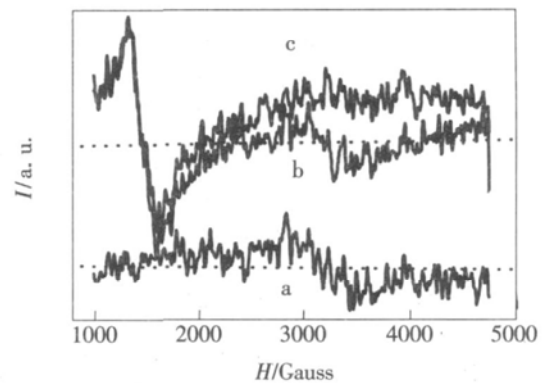


图 8 纯相及 Tb 掺杂的  $Y_2O_3$  粉末的电子自旋共振谱 (ESR): (a) 纯相  $Y_2O_3$  粉末; (b)  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  粉末 (c) 经过 325 nm 波长紫外光辐照后的  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  粉末

Fig 8 Electron spin resonance (ESR) spectra of nanocrystalline neat and Tb-doped  $Y_2O_3$  powders: (a) undoped  $Y_2O_3$ ; (b)  $Y_2O_3:Tb^{3+}$ ; (c) after 325 nm UV irradiation of  $Y_2O_3:Tb^{3+}$



未掺杂的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的粉末中, 在 3 000~ 3 500 Gauss 之间发现了较弱的信号, 而在相应的体材料中是几乎观察不到的。这可能是由于纳米晶  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中的非共享电子对引起的, 比如纳晶态  $\text{Y}_2\text{O}_3$  表面态的悬键或氧空位。在纳晶态  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  中除了由于 Y 的悬键得到的信号外, 还观察到在 1 300~ 1 600 Gauss 之间的强信号, 这个 ESR 信号的出现应归因于  $\text{Tb}^{4+}$ 。  $\text{Tb}^{4+}$  信号的强度在辐照前后没有变化, 这表明辐照对价态没有影响。同时, 由于 Y 的悬键得到的信号在辐照之后也消失了, 所以表明缺陷应该在辐照时被填充,  $\text{Tb}^{3+}$  离子发射光谱增强也是由于氧空位被填充的缘故<sup>[32]</sup>。

## 2 10 稀土掺杂氧化物纳米晶的上转换发光性质

稀土掺杂纳米晶的上转换发光在生物方面展现了巨大的应用前景<sup>[99~ 103]</sup>。这里我们主要以  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  共掺杂的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶为例来介绍氧化物纳米晶上转换发光性能。  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  共掺杂上转换发光体材料已被广泛地研究, 这主要是因为  $\text{Er}^{3+}$  具有丰富的能级, 其能级间距能和应用广泛的 980 nm 二极管波长吻合, 另外这个波长又和  $\text{Yb}^{3+}$  的吸收位置相匹配<sup>[28~ 30 103]</sup>。

在  $\text{Er}^{3+}$  或  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  共掺的氧化物纳米晶中, 一个显著的现象是随着颗粒粒径的减小, 红光  ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^4\text{I}_{5/2}$  的发射相对于绿光 ( ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}$ )  ${}^4\text{I}_{5/2}$  发射增强<sup>[105 106]</sup>, 最近的研究结果表明, 尺寸减小时蓝光  ${}^2\text{H}_{9/2} - {}^4\text{I}_{5/2}$  发射也相对于绿光 ( ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}$ )  ${}^4\text{I}_{5/2}$  发射增强<sup>[106]</sup>。另外, 通过研究功率与上转换发光的依赖关系, 本课题组和另一研究组都发现了在  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  共掺的氧化物纳米晶中, 当  $\text{Yb}^{3+}$  浓度低的时候, 绿光 ( ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}$ )  ${}^4\text{I}_{5/2}$  发射是双光子过程, 当  $\text{Yb}^{3+}$  浓度足够高的时候, 绿光发射则来源于三光子

( $\text{Er}^{3+}$ ), 然后从  ${}^4\text{I}_{3/2}$  能级发生上转换<sup>[106]</sup>。在体材料中,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  最大的声子能量 ( $< 600 \text{ cm}^{-1}$ ) 比  ${}^2\text{H}_{11/2} - {}^4\text{S}_{3/2}$  ( $3 326 \text{ cm}^{-1}$ ) 能级间距小得多, 所以从  ${}^2\text{H}_{11/2}$  能级无辐射跃迁速率很低,  ${}^4\text{I}_{3/2}$  能级得不到有效布居, 从而红光很弱<sup>[104]</sup>。当粒径降低时,

大量的表面缺陷产生, 比如表面吸附的具有大的声子振动能量的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  会导致无辐射跃迁增强, 结果也会使红光明显增加<sup>[106]</sup>, 图 9 给出了  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  共掺体系在 980 nm 光激发下上转换发光示意图。图中 A, B, C 分别代表  ${}^4\text{F}_{9/2}$  (红),  ${}^2\text{H}_{11/2}$  /  ${}^4\text{S}_{3/2}$  (绿) 和  ${}^2\text{H}_{9/2}$  (蓝) 光的激发过程。应该指出的由于多种交叉弛豫过程的存在  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  的共掺体系的上转换发光过程远比现在给出的示意图复杂。

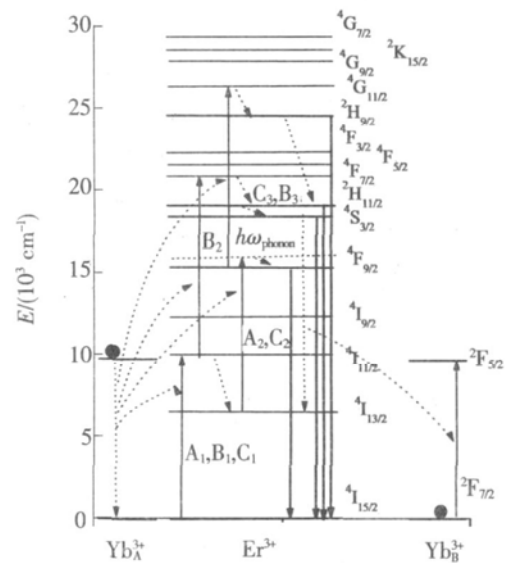


图 9  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  共掺体系在 980 nm 光激发下上转换发光能级图

Fig 9 Energy level diagram of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped nanocrystals and upconversion luminescence processes under 980 nm excitation

纳米材料相对于体材料来说,  ${}^4\text{F}_{9/2}$  能级得到了相对有效的布居, 这也是三光子过程  ${}^2\text{H}_{9/2} - {}^4\text{I}_{5/2}$  和  ${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{5/2}$  跃迁增强的原因<sup>[106]</sup>。我们最近的一些研究结果表明, 在纳米材料中, 由于激光辐照引起的局域热效应变得更加显著, 饱和效应也是不可忽视的。

加深了一步。Meyssamy 等人<sup>[44]</sup>在 1999 年用水热法合成了  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米线, 并报道了它的发光性能。这是稀土掺杂的纳米线工作的首次报道。Huang 等人用 Ga 金属和水反应合成了  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  纳米线<sup>[45]</sup>, Yada 等人报道了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米管的合

成<sup>[46]</sup>, Li等人用水热法合成了  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  纳米带,并研究了其光学性质<sup>[107]</sup>。目前人们对这类材料的研究主要集中在结构操控和一般光谱性质的表征上<sup>[108-112]</sup>。而对于一维纳米材料的一些本质性能还不是很清楚。一个根本的问题就是:一维纳米荧光粉材料的量子效率比零维或体材料更高吗?基于这一点, Yu等人合成  $LaPO_4:Eu^{3+}$  纳米颗粒、纳米线以及相应的微米颗粒和微米棒,并且系统地研究了这些材料的光学性质<sup>[113,114]</sup>。纳米颗粒和微米级颗粒的尺寸分别为 10~20 nm 和 1~2  $\mu m$ ,纳米线的直径为 10~20 nm,长度为几百纳米,微米棒的直径为 200 nm,长度为 1~2  $\mu m$ 。XRD证实这些样品都为单斜相的独居石结构。用高分辨光谱来测试  $Eu^{3+}$  的局域环境,见图 10 延迟时间为 50  $\mu s$ 。结果表明:在纳米颗粒和微米颗粒中  $^5D_0-^7F_1$  跃迁(谱峰 1, 2, 3 图 10)都来源于格位 A。但是在纳米线和微米棒中,  $^5D_0-^7F_1$  跃迁除了 A 格位外,还有 B 格位(谱峰 4, 5, 6)。占据 B 格位的  $Eu^{3+}$  数量从纳米线到微米棒逐渐减小。选择激发实验表明  $^5D_0-^7F_2$  跃迁也来自不同格位,但是在纳米颗粒中,只存在一个格位。在这个例子中,从微米级到 20 nm 左右的颗粒,虽然比表面积变化很大,但是  $Eu^{3+}$  的格位对称性没有变化。但是,在纳米线中虽然比表面积比纳米颗粒小,但是却发现  $Eu^{3+}$  占据不同的格位 B。这个多出来的格位应该来源于各向异性<sup>[113]</sup>。通过研究相同对称格位的  $^5D_1-^5D_0$  激发态能级可以了解电子跃迁过程<sup>[114]</sup>。我们研究了不同样品中  $^5D_1$  能级 ( $^5D_0-^7F_2$  跃迁)单指数寿命随温度的变化关系并确定了辐射和非辐射跃迁速率。结果表明在纳米颗粒中,辐射跃迁和无辐射跃迁的速率分别是  $14.9, 24.1 m \cdot s^{-1}$ ;在纳米线中分别是  $28.9, 19.7 m \cdot s^{-1}$ ;在微米级颗粒中分别是  $17.6, 17.8 m \cdot s^{-1}$ ;在微米棒中分别是  $16.5, 18.5 m \cdot s^{-1}$ <sup>[114]</sup>。很明显,  $^5D_1$  能级的辐射跃迁速率在微米颗粒和微米棒中相近。在纳米颗粒中的辐射跃迁速率和微米颗粒、微米棒中的辐射跃迁速率相差不多,但是在纳米线中,辐射跃迁速率增加了 63%。纳米颗粒和纳米线中无辐射跃迁速率比在微米颗粒和微米棒中略有增加。 $^5D_1$  能级在 0 K 时的发光量子效率由下面公式决定:

$$\eta = W_1 / (W_1 + W_{10}(0)) \quad (8)$$

各样品中的量子效率分别为:纳米线 59%;纳米颗粒 30%;微米颗粒 49%;微米棒 47%。显然,纳米线中的量子效率比纳米颗粒、微米颗粒和微米棒中量子效率高很多。对于  $^5D_0$  能级,  $^5D_0-^7F_1$  的无辐射跃迁速率可以忽略,因其能级间距很宽。这说明分子间的钝化作用并不明显。 $^5D_0-\Sigma^7F_j$  辐射跃迁速率为发光寿命的倒数。则纳米线的  $^5D_0-\Sigma^7F_j$  辐射跃迁速率为  $0.61 m \cdot s^{-1}$ ,纳米颗粒为  $0.44 m \cdot s^{-1}$ ,微米颗粒为  $0.43 m \cdot s^{-1}$ ,微米棒为  $0.42 m \cdot s^{-1}$ 。相比于纳米颗粒,纳米线的无辐射跃迁速率降低了,这是很正常的,因为纳米线的比表面积减小导致表面缺陷减少。在这个实验中,纳米线的辐射跃迁速率增加的机理还不是完全清楚,有待进一步研究<sup>[113,114]</sup>。这种现象的原因可能是形态的各向异性影响了离子偶极场,从而影响光子态密度和跃迁速率。受材料制备因素的影响,相关工作结果的普适性还有待进一步研究和证实,采取新的实验手段如单个纳米粒子的原位荧光探测有助于解决相关的问题。

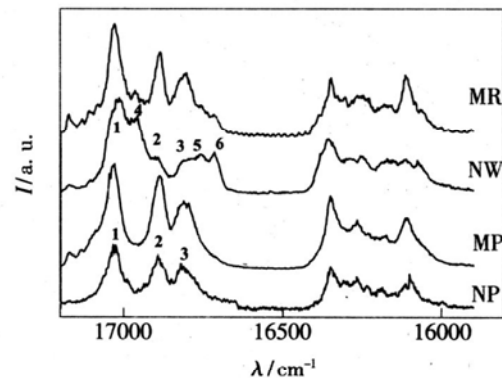


图 10  $LaPO_4:Eu^{3+}$  纳米颗粒、纳米线、微米颗粒、微米棒的高分辨光谱

Fig 10 High-resolution emission spectra of  $LaPO_4:Eu^{3+}$  nanoparticles (NP), nanowires (NW), microparticles (MP) and microrods (MR).

### 3 结论与展望

历经过去 10 多年的研究,人们已经在稀土掺杂纳米发光材料中揭示出很多不同于体材料的特殊属性;尽管如此,这远非全部。对于纳米材料,尚有很多问题有待于更深入研究;比如表面缺陷的问题:它的起源是什么?是如何影响发光过程的?如何克服表面缺陷对发光的负面影响?如何提高纳米材料的发光效率?如果这些问题不解决,纳米材料就很难在发光与显示的实际应用方

面获得突破。在生物应用方面, 尽管已昭示出一幅美好的蓝图, 但也仅仅是未经太多推敲的草摹而已, 相信实际的路程一定不比图画好走。不论

如何, 认识纳米材料发光的特有属性和规律是必要的, 也包括甄别假象。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Trave A, Buda F, Fasolino A. Band-gap engineering by III-V infill in sodalite [ J]. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**( 27): 5405-5408
- [ 2 ] Agger J R, Anderson M W, Pemble M E, *et al* Growth of quantum-confined indium phosphide inside MCM-41 [ J]. *J. Phys Chem. B*, 1998, **102**( 18): 3345-3353
- [ 3 ] Bhargava R N, Gallagher D, Numikko A. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS [ J]. *Phys Rev Lett*, 1994, **72**( 3): 416-419
- [ 4 ] Bol A A, Meijerink A. Doped semiconductor nanoparticles a new class of luminescent materials [ J]. *J. Lum in.*, 2000, **87-89**: 315-318
- [ 5 ] Yu J, Liu H, Wang Y, *et al* Irradiation-induced luminescence enhancement effect of ZnS: Mn<sup>2+</sup> nanoparticles in polymer films [ J]. *Opt Lett*, 1997, **22**( 12): 913-915
- [ 6 ] Qadra S B, Skelton E F, Hsu D. Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS [ J]. *Phys Rev B*, 1999, **60**( 13): 9191-9193
- [ 7 ] Eilers H, Tissue B M. Laser spectroscopy of nanocrystalline Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Eu<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ J]. *Chem. Phys Lett*, 1996, **251**( 1-2): 74-78
- [ 8 ] Goldburt E T, Kulhami B, Bhargava R N. Size dependent efficiency in Tb doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystalline phosphor [ J]. *J. Lum in.*, 1997, **72-74**: 190-192
- [ 9 ] Qu S C, Zhou W H, Liu F Q, *et al* Photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-doped ZnS nanocrystals prepared in a water/methanol solution [ J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**( 10): 3605-3607
- [ 10 ] Liu F Q, Qu S C, Zhou W H, *et al* Lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals [ J]. *Adv Mater.*, 2004, **16**( 23-24): 2102-2105
- [ 11 ] Riwotzki K, Haase M. Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles YVO<sub>4</sub>: Ln (Ln = Eu, Sm, Dy) [ J]. *J. Phys Chem. B*, 1998, **102**( 50): 10129-10135
- [ 12 ] Bihari B, Eilers H, Tissue B M. Spectra and dynamics of monoclinic Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Eu<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals [ J]. *J. Lum in.*, 1997, **75**( 1): 1-10
- [ 13 ] Conde G A, Garcia R M, Hernandez C I. Photoluminescence properties of the Eu<sup>3+</sup> activator ion in the TD<sub>2</sub> host matrix [ J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **78**( 22): 3436-3438
- [ 14 ] Dakosso M, Sokolnicki J, Kepinski L, *et al* Preparation and optical properties of nanocrystalline Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> phosphors [ J]. *J. Lum in.*, 2007, **122-123**: 858-861
- [ 15 ] Buisette V, Giamè D, Gacoin T, *et al* Aqueous routes to lanthanide-doped oxide nanophosphors [ J]. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**( 6): 529-539
- [ 16 ] Niederberger M, Gamweiner G, Pinna N, *et al* Non-aqueous routes to crystalline metal oxide nanoparticles: Formation mechanisms and applications [ J]. *Prog. Solid State Chem.*, 2005, **33**( 2-4): 59-70
- [ 17 ] Hong K S, Meltzer R S, Bihari B, *et al* Spectral hole burning in crystalline Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanoparticles [ J]. *J. Lum in.*, 1998, **76-77**: 234-237
- [ 18 ] Meltzer R S, Hong K S. Electron-phonon interactions in insulating nanoparticles Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ J]. *Phys Rev B*, 2000, **61**( 5): 3396-3403

- [21] Meltzer R S, Feofilov S P, Tissue B. Dependence of fluorescence lifetimes of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles on the surrounding medium [J]. *Phys Rev B*, 1999, **60**(20): R14012-R14015
- [22] Williams D K, Yuang H, Tissue B M. Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals [J]. *J. Lumin.*, 1999, **83-84**: 297-300
- [23] Peng H, Song H, Chen B, *et al*. Spectral difference between nanocrystalline and bulk  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  [J]. *Chem. Phys Lett*, 2003, **370**(3-4): 485-489
- [24] Wei Z, Sun L, Liao C, *et al*. Size-dependent chromaticity in  $\text{YBO}_3:\text{Eu}$  nanocrystals: correlation with microstructure and site symmetry [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(41): 10610-10617
- [25] Zhang W P, Xie P B, Duan C K, *et al*. Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$  [J]. *Chem. Phys Lett*, 1998, **292**(1-2): 133-136
- [26] Wei Z, Sun L, Liao C, *et al*. Fluorescence intensity and color purity improvement in nanosized  $\text{YBO}_3:\text{Eu}$  [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(8): 1447-1449
- [27] Jia C, Sun L, Luo F, *et al*. Structural transformation induced improved luminescent properties for  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}$  nanocrystals [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, **84**(26): 5305-5307
- [28] Matsura D. Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(24): 4526-4528
- [29] Capobianco J A, Vetrone F, Boyer J C. Enhancement of red emission ( $^4\text{F}_{9/2}-^4\text{I}_{5/2}$ ) via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(6): 1181-1187
- [30] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A. Effect of  $\text{Yb}^{3+}$  codoping on the upconversion emission in nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(5): 1107-1112
- [31] Song H, Chen B, Peng H, *et al*. Light-induced change of charge transfer band in nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(10): 1776-1778
- [32] Wang J, Song H, Sun B, *et al*. Light-induced luminescent enhancement and structural change in cubic nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$  [J]. *Chem. Phys Lett*, 2003, **379**(5-6): 507-511
- [33] Peng H, Song H, Chen B, *et al*. Temperature dependence of luminescent spectra and dynamics in nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**(7): 3277-3282
- [34] Song H, Wang J, Chen B, *et al*. Size-dependent electronic transition rates in cubic nanocrystalline europium doped yttria [J]. *Chem. Phys Lett*, 2003, **376**(1-2): 1-5
- [35] Song H, Chen B, Sun B, *et al*. Ultraviolet light-induced spectral change in cubic nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  [J]. *Chem. Phys Lett*, 2003, **372**(3-4): 368-372
- [36] Ruan X L, Kaviani M. Enhanced laser cooling of rare-earth ion-doped nanocrystalline powders [J]. *Phys Rev B*, 2006, **73**(15): 155422-1-3
- [37] Lijun a S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature (London)*, 1991, **354**(6348): 56-58
- [38] Daun X F, Huang Y, Cui Y, *et al*. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices [J]. *Nature (London)*, 2001, **409**(6816): 66-69
- [39] Dickey E C, Crimes C A, Jain M K, *et al*. Visible photoluminescence from ruthenium-doped multiwall carbon nanotubes [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **79**(24): 4022-4024
- [40] Kind H, Yan H, Law M, *et al*. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches [J]. *Adv Mater.*, 2002, **14**(2): 158-160
- [41] Kong Y C, Yu D P, Zhang B, *et al*. Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **78**(4): 407-409
- [42] Cui Y, Wei Q, Park H, *et al*. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species [J]. *Science*, 2001, **293**(5533): 1289-1292
- [43] Ma D D, Lee C S, Au F C, *et al*. Small-diameter silicon nanowire surfaces [J]. *Science*, 2003, **299**(5614): 1874-1877
- [44] Meyssamy H, Riwotzki K, Komowski A, *et al*. Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanomaterials: Particles and fibers of  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$  and  $\text{LaPO}_4:\text{Ce:Tb}$  [J]. *Adv Mater.*, 1999, **11**(10): 840-844
- [45] Huang Y, Yue S, Wang Z, *et al*. Preparation and electrical properties of ultrafine  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanowires [J]. *J. Phys. Chem.*

- B, 2006, **110**(2): 796-800
- [46] Yada M, Mihara M, Mouri S, *et al* Rare earth (Er, Tm, Yb, Lu) oxide nanotubes templated by dodecylsulfate assemblies [J]. *Adv Mater*, 2002, **14**(4): 309-313
- [47] Wu C, Qin W, Qin G, *et al* Photoluminescence from surfactant-assembled  $Y_2O_3:Eu$  nanotubes [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, **82**(4): 520-522
- [48] Wang X, Sun X, Yu D, *et al* Rare earth compound nanotubes [J]. *Adv Mater*, 2003, **15**(17): 1442-1445
- [49] Song H, Yu L, Lu S, *et al* Remarkable differences in photoluminescent properties between  $LaPO_4:Eu$  one-dimensional nanowires and zero-dimensional nanoparticles [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, **85**(3): 470-472
- [50] Yu L, Song H, Lu S, *et al* Luminescent properties of  $LaPO_4:Eu$  nanoparticles and nanowires [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(43): 16697-16702
- [51] Mercier B, Dujardin C, Ledoux G, *et al* Observation of the gap blueshift on  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  nanoparticles [J]. *J Appl Phys*, 2004, **96**(1): 650-653
- [52] Capobianco J A, Vetrono F, D'Alesio T, *et al* Optical spectroscopy of nanocrystalline cubic  $Y_2O_3:Er^{3+}$  obtained by combustion synthesis [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, **2**(14): 3203-3207
- [53] Wei Z, Sun L, Liao C, *et al* Size dependence of luminescent properties for hexagonal  $YBO_3:Eu$  nanocrystals in the vacuum ultraviolet region [J]. *J Appl Phys*, 2003, **93**(12): 9783-9788
- [54] Yu L, Song H, Liu Z, *et al* Fabrication and photoluminescent characteristics of  $La_2O_3:Eu^{3+}$  nanowires [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, **8**(2): 303-308
- [55] Konrad A, Herr U, Tiedeck R, *et al* Luminescence of bulk and nanocrystalline cubic yttria [J]. *J Appl Phys*, 2001, **90**(7): 3516-3523
- [56] Tao Y, Zhao G, Zhang W, *et al* Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu$  phosphors [J]. *Mater Res Bull*, 1997, **32**(5): 501-506
- [57] Jia M, Zhang J, Lu S, *et al* UV excitation properties of  $Eu^{3+}$  at the  $S_6$  site in bulk and nanocrystalline cubic  $Y_2O_3$  [J]. *Chem Phys Lett*, 2004, **384**(1-3): 193-196
- [58] Qi Z, Shi C, Zhang W. Local structure and luminescence of nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu$  [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(15): 2857-2859
- [59] Igarashi T, Ihara M, Kusunoki T. Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer  $Y_2O_3:Eu$  phosphor [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**(12): 1549-1551
- [60] Mohanty P, Ram S. Dissolution of  $Eu^{3+}$  cations in mesopores in amorphous  $Al_2O_3$  and controlled reconstructive nucleation and growth of  $\gamma-Al_2O_3$  nanoparticles [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2002, **22**(6): 933-945
- [61] Su Qiang, Zhang Hongjie, Zhang Jingjun, *et al* Study on compound composition, valency and structure by spectrum and magnetism of rare earth ions [J]. *J Inorg Mater* (无机材料学报), 1987, **2**(1): 1-10 (in Chinese).
- [62] Agger J R, Anderson M W, Pemble M E, *et al* Growth of quantum-confined indium phosphide inside MCM-41 [J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(18): 3345-3353
- [63] Wang J, Chang Y, Chang H, *et al* Local structure dependence of the charge transfer band in nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  [J]. *Chem Phys Lett*, 2005, **405**(4-6): 314-317
- [64] Park C S, Kwak M G, Choi S S, *et al* Influence of  $Eu^{3+}$  doping content on photoluminescence of  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors prepared by liquid-phase reaction method [J]. *J Lum in*, 2006, **118**(2): 199-204
- [65] Schmelcher R, Kennedy M, Von Seggem H, *et al* Luminescence properties of nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  in different host materials [J]. *J Appl Phys*, 2001, **89**(3): 1679-1686
- [66] Yan R, Li Y. Down/up conversion in  $Ln^{3+}$ -doped  $YF_3$  nanocrystals [J]. *Adv Funct Mater*, 2005, **15**(5): 763-770
- [67] Tissue B M, Yuan H B. Structure, particle size, and annealing of gas phase-condensed  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  nanophosphors [J]. *J Solid State Chem*, 2003, **171**(1-2): 12-18
- [68] Wei Z, Sun L, Liao C, *et al* Size-dependent chromaticity in  $YBO_3:Eu$  nanocrystals: correlation with microstructure and site symmetry [J]. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(41): 10610-10617
- [69] Konrad A, Fries T, Gahn A, *et al* Chemical vapor synthesis and luminescence properties of nanocrystalline cubic  $Y_2O_3:Eu$  [J]. *J Appl Phys*, 1999, **86**(6): 3129-3133



- [70] Zhang W W, Zhang W P, Xie P B, *et al* Optical properties of nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu$  depending on its odd structure [J]. *J. Colloid & Interface Sci*, 2003, **262**(2): 588-593
- [71] Bazzi R, Flores-Gonzalez M A, Louis C, *et al* Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxides nanoparticles [J]. *J. Lum in.*, 2003, **102-103** 445-450
- [72] Tanner P A. Synthesis and luminescence of nano-insulators doped with lanthanide ions [J]. *J. Nanosci & Nanotech.*, 2005, **5**(9): 1455-1464
- [73] Pan G, Song H, Lu S, *et al* Structure and photoluminescent properties of microstructural  $YBO_3:Eu^{3+}$  nanocrystals [J]. *J. Nanosci and Nanotech.*, 2007, **7**(2): 593-601.
- [74] Dai Qilin, Song Hongwei, Bai Xue, *et al* Photoluminescence properties of  $ZnWO_4:Eu^{3+}$  nanocrystals prepared by a hydrothermal method [J]. *J. Phys Chem. C*, 2007, **111**(21): 7586-7592
- [75] Williams D K, Bhari B, Tissue B M. Luminescence of bulk and nanocrystalline cubic yttria [J]. *J. Appl Phys*, 2001, **90**(6): 3516-3523
- [76] Williams D K, Bhari B, Tissue B M, *et al* Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  and comparison to  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  nanocrystals [J]. *J. Phys Chem. B*, 1998, **102**(6): 916-920
- [77] Tissue B M. Synthesis and luminescence of lanthanide ions in nanoscale insulating hosts [J]. *Chem. Mater.*, 1998, **10**(10): 2837-2845
- [78] Boyer J C, Vetrone F, Capobianco J A, *et al* Variation of fluorescence lifetimes and Judd-O felt parameters between  $Eu^{3+}$  doped bulk and nanocrystalline cubic  $Lu_2O_3$  [J]. *J. Phys Chem. B*, 2004, **108**(52): 20137-20143
- [79] Zhang W W, Zhang W P, Xie P B, *et al* Optical properties of nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu$  depending on its odd structure [J]. *J. Colloid & Interface Sci*, 2003, **262**(1): 88-93
- [80] Meltzer R S, Yen W M, Zheng H, *et al* Interaction of rare earth ions doped in nanocrystals embedded in amorphous matrices with two-level systems of the matrix [J]. *J. Lum in.*, 2001, **94-95** 221-224
- [81] Yu L, Song H, Liu Z, *et al* Electronic transition and energy transfer processes in  $LaPO_4-Ce^{3+}/Tb^{3+}$  nanowires [J]. *J. Phys Chem. B*, 2005, **109**(23): 11450-11455
- [82] Yu Lixin, Song Hongwei, Liu Zhongxin, *et al* Remarkable improvement of brightness for the green emissions in  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  co-activated  $LaPO_4$  nanowires [J]. *Solid State Commun.*, 2005, **134**(11): 753-757.
- [83] Liu G K, Zhang H Z, Chen X Y. Restricted phonon relaxation and anomalous thermalization of rare earth ions in nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2002, **2**(5): 535-539
- [84] Liu G K, Chen X Y, Zhuang H Z, *et al* Confinement of electron-phonon interaction on luminescence dynamics in nanophosphors of  $Er^{3+}:Y_2O_3S$  [J]. *J. Solid State Chem.*, 2003, **171**(1-2): 123-132
- [85] Song H, Wang J. Dependence of photoluminescent properties of cubic  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  nanocrystals on particle size and temperature [J]. *J. Lum in.*, 2006, **118**(2): 220-226
- [86] Yu L, Song H, Lu S, *et al* Thermal quenching characteristics in  $LaPO_4:Eu$  nanoparticles and nanowires [J]. *Mater. Res Bull.*, 2004, **39**(13): 2083-2088
- [87] Wang J, Song H, Kong X, *et al* Temperature dependence of the fluorescence of  $Eu^{3+}$  ion doped in various silicate glasses [J]. *J. Appl Phys*, 2002, **91**(12): 9466-9470
- [88] Dexpert-Ghys J, Mauricot R, Faucher M D. Spectroscopy of  $Eu^{3+}$  ions in monazite type lanthanide orthophosphates  $LnPO_4$ ,  $Ln = La$  or  $Eu$  [J]. *J. Lum in.*, 1996, **69**(4): 203-215
- [89] Wu X, You H, Gui H, *et al* Fabrication and characterization of heteroepitaxial bilayers of  $La-Ca-Mn-O/Y-Ba-Cu-O$  [J]. *Mater. Res Bull.*, 2002, **37**(15): 2531-2538
- [90] Yu M, Lin J, Fu J, *et al* Sol-gel fabrication, patterning and photoluminescent properties of  $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$  nanocrystalline thin films [J]. *Chem. Phys Lett.*, 2003, **371**(3-4): 178-183
- [91] Giamè D, Buisette V, Lahlil K, *et al* Emission properties and applications of nanostructured luminescent oxide nanoparticles [J]. *Progress In Solid State Chem.*, 2005, **33** 99-106
- [92] Pires A M, Serra O A, Heer S, *et al* Low-temperature upconversion spectroscopy of nanosized  $Y_2O_3:Er,Yb$  phosphor [J]. *J. Appl Phys*, 2005, **98**(6): 063529-1-7.
- [93] Chen X Y, Zhuang H Z, Liu G K, *et al* Confinement on energy transfer between luminescent centers in nanocrystals [J].

- J. Appl Phys*, 2003, **94**(9): 5559-5565
- [94] Joffin N, Dexpert-Ghys J, Verelst M, *et al* The influence of microstructure on luminescent properties of  $Y_2O_3:Eu$  prepared by spray pyrolysis [J]. *J. Lum in*, 2005, **113**(1-2): 249-257.
- [95] Goldburt E T, Kulkarni B, Bhargava R N, *et al* Size dependent efficiency in Tb doped  $Y_2O_3$  nanocrystalline phosphor [J]. *J. Lum in*, 1997, **72-74**: 190-192
- [96] Shama P K, Jilavi M H, Nass R, *et al* Tailoring the particle size from  $\mu m \rightarrow nm$  scale by using a surface modifier and their size effect on the fluorescence properties of europium doped yttria [J]. *J. Lum in*, 1999, **82**(3): 187-193
- [97] Jin C, Yu I, Sun L, *et al* Luminescence of  $Mn^{2+}$  doped ZnS nanocrystallites I. *J. Lum in*, 1996, **66-67**: 315-317.
- [98] Bai X, Song H, Yu L, *et al* Luminescent properties of pure cubic phase  $Y_2O_3/Eu^{3+}$  nanotubes/nanowires prepared by a hydrothermal method [J]. *J. Phys Chem. B*, 2005, **109**(32): 15236-15242
- [99] Bielska S, Li S, Muncic D, *et al* Detection of analytes by immunoassay using up-converting phosphor technology [J]. *Anal Biochem*, 2001, **293**(1): 22-30
- [100] Prasad P N. *Nanophotonics* [M]. New York: John Wiley & Sons, 2004
- [101] Patra A, Ghash P, Ghoshdury P S, *et al* Red to blue tunable upconversion in  $Tm^{3+}$ -doped  $ZrO_2$  nanocrystals [J]. *J. Phys Chem. B*, 2005, **109**(20): 10142-10146
- [102] Yi G, Lu H, Zhao S, *et al* Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline  $NaYF_4:Yb, Er$  infrared-to-visible up-conversion phosphors [J]. *Nano Lett*, 2004, **4**(11): 2191-2196
- [103] Lin S F, Riehn R, Ryu W S, *et al* In vivo and scanning electron microscopy imaging of upconverting nanophosphors in *Caenorhabditis elegans* [J]. *Nano Lett*, 2006, **6**(2): 169-174
- [104] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A, *et al* Significance of  $Yb^{3+}$  concentration on the upconversion mechanisms in co-doped  $Y_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+}$  nanocrystals [J]. *J. Appl Phys*, 2004, **96**(1): 661-667.
- [105] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A, *et al* Concentration-dependent near-infrared to visible upconversion in nanocrystalline and bulk  $Y_2O_3:Er^{3+}$  [J]. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(14): 2737-2743
- [106] Song H, Sun B, Wang T, *et al* Three-photon upconversion luminescence phenomenon for the green levels in  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  codoped cubic nanocrystalline yttria [J]. *Solid State Comm.*, 2004, **132**(6): 409-413
- [107] Li X, Li Q, Xia Z G. Growth and characterization of single-crystal  $Y_2O_3:Eu$  nanobelts prepared with a simple technique [J]. *Crystal Growth & Design*, 2006, **6**(10): 2193-2196
- [108] Xu A, Fang Y, You L, *et al* A simple method to synthesize  $Dy(OH)_3$  and  $Dy_2O_3$  nanotubes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(6): 1494-1495
- [109] Wang X, Sun X, Yu D, *et al* Rare earth compound nanotubes [J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(17): 1442-1445
- [110] Mao Y, Banerjee S, Wong S S, *et al* Hydrothermal synthesis of perovskite nanotubes [J]. *Chem. Comm.*, 2003, (3): 408-409.
- [111] Urban J J, Yun W S, Gu Q, *et al* Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(7): 1186-1187.
- [112] Urban J J, Spanier J E, Ouyang L, *et al* Single-crystalline barium titanate nanowires [J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(5): 423-426
- [113] Song H W, Yu L S, Lu S Z, *et al* Improved photoluminescent properties in one-dimensional  $LaPO_4:Eu^{3+}$  nanowires [J]. *Opt. Lett.*, 2005, **30**(5): 483-485
- [114] Yu L X, Song H W, Lu S Z, *et al* Influence of shape anisotropy on photoluminescence characteristics in  $LaPO_4:Eu$  nanowires [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **399**(4-6): 384-388

## Recent Developments on Rare Earth Doped Oxide Nanocrystals

SONG Hong-wei

(State Key Laboratory of Integral Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** Rare earth activated nanophosphors have attracted extensive attention because of their potential applications in lighting, display and fluorescence bio-label and also of their elementary importance on understanding of the  $4f^N$  electronic transition properties of rare earth ions in nanosized particles. In the latest ten years, a great number of improvements have been achieved in this field. In this review article, we mainly present some important research results on photoluminescence properties of rare earth doped oxide nanophosphors. The contents concern exciton and charge transfer transitions, symmetry sites and local environments surrounding rare earth ions, radiative transition and nonradiative relaxation processes on  $4f^N$  states, temperature-quenching and concentration-quenching of luminescence, energy transfer among rare earths, electron-phonon coupling, ultraviolet irradiation induced spectral change and *etc.* Besides, the luminescence properties of rare earth activated one-dimensional oxide nanowires (tubes, rods) and upconversion nanophosphors were introduced independently. It is expected that more universal conclusions relative to nanoparticle size and structure on the photoluminescence of rare earth activated nanoparticles can be drawn, however, it should be noted that some results introduced here might be still controversial because some photoluminescence properties depend strongly on the preparation technique and detailed conditions.

**Key words** rare earth; nanocrystal; photoluminescence; surface effect; energy transfer