

# 不同介质里 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米晶中 $Eu^{3+}$ 的自发辐射

刘春旭, 张继森, 吕少哲, 刘俊业

(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)

**摘要:** 对不同介质包围的  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  纳米颗粒的发光性质进行了研究。从发射光谱观察到  $Eu^{3+}$  的  $4f$  组态内跃迁峰位受周围介质的影响不大。 $Gd_2O_3$  纳米颗粒中  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0$  的自发发射寿命受周围介质的局域场影响很大, 主要与介质的有效折射率和纳米颗粒的填充率有关。有两种模型可以描述自发辐射寿命与周围介质的相互作用: Onsanger-实腔模型与 Lorentz-虚腔模型。本实验结果表明, 实腔模型比较合理, 而虚腔模型与实验数据偏差较大。

**关键词:**  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  纳米晶; 局域场; 折射率; 自发辐射寿命

中图分类号: O482 31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引言

纳米颗粒发射体自发辐射的寿命随着周围环境不同而变化。这种纳米颗粒阵列在不同介质中可以构成一种被称为超材料 (metamaterial) 的新型光传播介质。在这种介质中, 当满足一定的条件时会产生负介电常数与负磁导率, 当二者皆为负的时, 材料就有负折射率。这种材料的波矢方向与坡印廷矢量的方向相反, 即能量传播方向与波矢方向是相反的, 从而产生负折射率及反常 Doppler 效应等一些与传统材料不同的物理性质。对于这种新型材料中发光体瞬态行为的研究, 可以从发光动力学角度进一步探究纳米颗粒及其周围介质的相互作用关系, 有利于进一步研究负折射率材料的光学性质。

纳米颗粒发光的瞬态过程受周围介质的局域场作用, 影响发光离子的寿命, 进而影响整个发光瞬态过程。纳米颗粒的发光寿命将随着介质的折射率及纳米颗粒尺寸的变化而改变。有许多描述折射率对自发发射速率 (或者寿命) 影响的微观模型。这些模型包括实腔模型 (Onsanger-实腔模型) 和虚腔模型 (Lorentz-虚腔模型)。不同模型能够描述发光体辐射寿命与周围介质的不同作用。De Vries 和 Lagendijk 先前的理论工作中<sup>[1]</sup> 给出

了一个使用腔模型的准则: 当发射体是“间隙”杂质时, 可以使用 Lorentz-虚腔模型; 当发射体处于“替代”格位时, 对应于 Onsanger-实腔模型。

稀土离子和过渡离子掺杂的纳米晶绝缘材料表现出与体材料极为不同的光学性质<sup>[2-4]</sup>。这种不同主要来自于在表面的杂质离子光学性质被表面的无序性所调制以及限域效应和基质电子能带的改变。

本文主要研究纳米  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  晶浸入不同液体时, 稀土离子  $Eu^{3+}$  的发光寿命随液体折射率变化所发生的改变, 并讨论腔模型的合理描述。为进一步研究打下基础。

## 2 样品制备和测量

采用燃烧法制备了立方相  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  纳米颗粒。反应所用原料为  $Gd_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、甘氨酸  $H_2NCH_2COOH$  (GLY) 和  $HNO_3$  等。将称量好的  $Gd_2O_3$  溶于硝酸中。再将一定量的甘氨酸溶于去离子水中, 得到一定浓度的水溶液。将一定的  $Gd_2O_3$  的硝酸溶液、 $Eu_2O_3$  和甘氨酸水溶液混合, 倒入坩埚中, 将其放在电炉上加热至自燃得到白色蓬松粉末。将其溶于不同体积的水和有机溶液、乙醇、乙二醇、丙三醇和三乙醇胺中, 分别记为 1~5 号样品。6 号为空气中的  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  纳米

收稿日期: 2008-10-20 修订日期: 2008-11-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10774142 10874180)

作者简介: 刘春旭 (1973-), 女, 吉林公主岭人, 博士, 主要从事纳米结构发光材料的相关研究。

Email: cxliu@cimpr.ac.cn Tel: (0431) 86176337

粉末, 7号为  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  体材料。

光谱及发光衰减曲线是用 Spex-1403 光谱仪及数字示波器测量和记录的。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 理论基础

在 Onsager-Bottcher(OB)局域场方法中, 一个体积为  $V$  的腔, 其中放一个极化为  $\alpha$  的偶极子。腔内场的局域场修正是

$$L_{OB}(\alpha/V) = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1 - 2(\alpha/V)(\epsilon - 1)/3} \quad (1)$$

对于虚腔  $L_{Loz} = \alpha/V$ , 对于实腔  $L_{emp} = 3\epsilon/(2\epsilon + 1)$ 。理论上<sup>[5-8]</sup>建议应该在介质中杂质的衰减速率表达式中包含其中一个因子。

基于介质和晶格中杂质原子共振经典光散射的微观分析, 组成晶格的原子, 以及杂质原子, 被描述成点偶极子, 因而能获得准确解。由光学原理, 可认为入射波的光的量和分布在所有角度光的散射等价, 与消光(吸收)、受激和自发发射的 Einstein 热力学微观关系相类似。当能断定是间隙还是替代杂质时, 将分别使用因子  $L_{Loz}$  或  $L_{emp}$ 。

浸入到不同介质中的纳米晶发光寿命的变化, 可以被理解考虑到包围纳米颗粒的介质带来的变化。当颗粒尺寸比光波长小很多时, 作用在  $Eu^{3+}$  离子上的局域电场是由纳米颗粒中包含的  $Gd_2O_3$  介质和填充在空隙中的介质共同决定的。 $4f \rightarrow 4f$  电偶极辐射弛豫源自相反宇称态与  $4f^1$  态的混合。对于在不同折射率介质中  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  的辐射寿命, 考虑到纳米颗粒推开介质并创造出介质中真实的腔, 因此我们采用实腔模型。它与通常的实腔模型不同, 腔的折射率是  $n_{Gd_2O_3}$  而不是 1。寿命随折射率的变化可以写成:

$$\tau_R = \frac{1}{\Gamma_R} = \tau_{bulk} \left| \frac{2n_r^2 + 1}{3n_r^2} \right|^2 \quad (2)$$

其中  $\tau_{bulk}$  是体材料  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  的寿命。

$$n_r = \frac{x \cdot n_{Gd_2O_3} + (1-x) \cdot n_{med}}{n_{Gd_2O_3}} \quad (3)$$

$n_{med}$  是没有  $Gd_2O_3$  粒子浸入时媒质的折射率。 $x$  是填充因子, 给出被媒质包围的  $Gd_2O_3$  纳米颗粒占据的空间比。

对虚腔模型, 自发辐射寿命可写成

$$\tau_R = \frac{1}{\Gamma_R} = \frac{\tau_0}{n_r} \frac{9}{(n_r^2 + 2)^2} \quad (4)$$

这个假设意味着腔里介质的极化与外面介质是一样的, 只要它与外面介质有一样的折射率。不幸的是如果腔里面的发光体与基质的分子不一样这个假设就不能用。这就是说由外部掺杂发射体产生吸收或发射时, 这个模型就不再适用。

#### 3.2 实验结果

##### 3.2.1 X射线衍射

图 1 为空气中的纳米  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  样品的 X 射线衍射谱。由 X 射线的衍射线宽, 根据谢乐公式可以计算出纳米晶  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  样品的粒径约为 18 nm。同时得出其晶相是立方相。

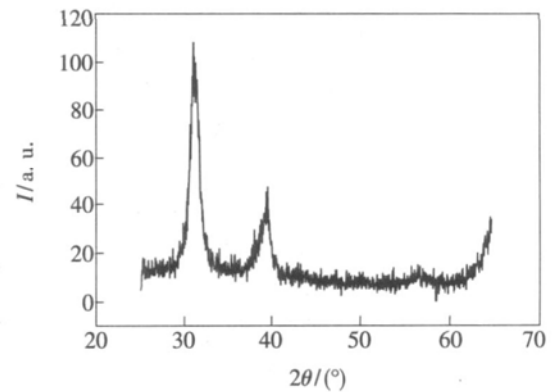


图 1 空气中纳米  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  样品的 X 射线衍射谱  
Fig 1 The X-ray spectrum of nano- $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  in air

##### 3.2.2 发射光谱

从图 2 可以看到发射光谱有一个宽的背底, 是由水溶液散射产生的。由于相反宇称态的混合,  $Eu^{3+}$  的  $4f$  组态内跃迁禁戒被部分解除。在图中看到位于 588 593 599 nm 的  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  发射及位于 612 nm 的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  发射。发射峰的位置与体材料相比没有较大改变, 说明周围介质

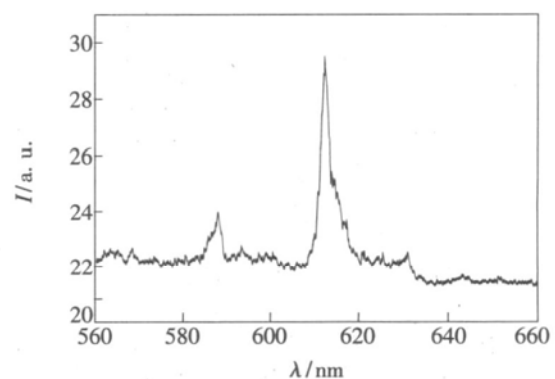


图 2 样品 1 的发射光谱, 激发波长为 355 nm  
Fig 2 The emission spectrum of Sample 1, excitation wavelength is 355 nm.

对于纳米晶的发光峰位置影响不大。其它样品的发射光谱与它相类似, 这里不再给出。我们将监测  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  发射的衰减行为。

### 3.2.3 衰减曲线和寿命

图 3 是样品 1~6 的衰减曲线。从图 3 中可以看出所有样品的衰减都近似是单指数过程。假设  ${}^5D_0$  无辐射多声子跃迁速率可以忽略, 可以将观测到的  $Eu^{3+}$  的  ${}^5D_0$  能级的寿命近似当成辐射寿

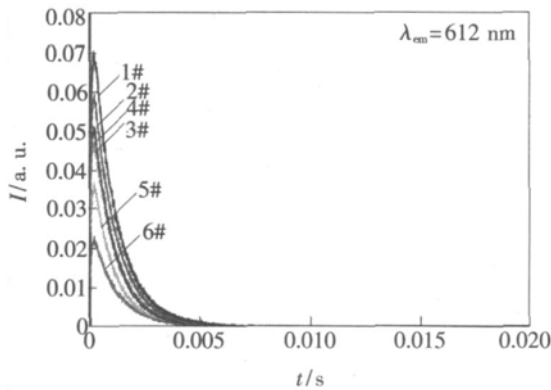


图 3 样品 1~6 的衰减曲线, 监测  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  发射

Fig 3 The decay curves of samples monitoring the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  emission

表 1 各种样品的折射率和辐射寿命

Table 1 The refractive index and radiation lifetime of the samples

样品	介质折射率 ( $n_{med}$ )	寿命 $\tau$ (ms)
1	1.333	1.52
2	1.36	1.48
3	1.4318	1.31
4	1.474	1.42
5	1.4852	1.35
6	1	2.03
7	1.95	0.94

命。用单指数进行拟合, 得到的寿命如表 1 所示。

从表中可见, 纳米材料的寿命比体相的寿命 0.94 大。这主要是由纳米材料周围介质的变化引起的。通过浸入不同折射率溶液中的寿命, 得到纳米材料自发辐射寿命随着周围介质折射率的变化关系。用公式 (2) 和 (4) 对表 1 得到的实验数据进行拟合结果如图 4 所示。最后得到当填充率  $x = 0.45$  时, 实腔模型与实验数据符合的较好。

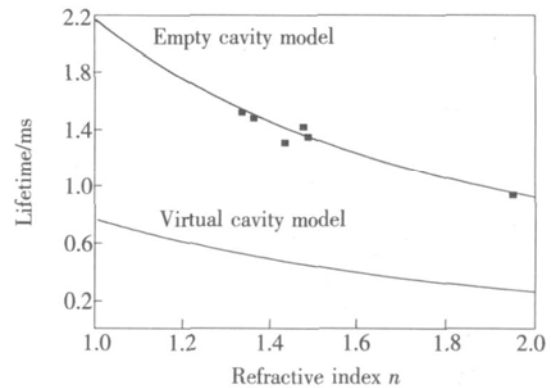


图 4 辐射寿命与折射率的关系及拟合曲线

Fig 4 The relationship of radiation lifetimes and the refractive index as well as the simulation curves

## 4 结 论

通过将一定量的  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  纳米晶浸入到不同折射率的溶液, 得到  $Eu^{3+}$  的  ${}^5D_0$  的自发辐射寿命随周围介质变化的规律。随着周围介质折射率的增加, 自发辐射寿命减小。我们用实腔模型来拟合数据, 与实验结果符合很好。得出结论, 纳米晶中杂质离子的衰减受周围介质影响, 这种影响与介质折射率及纳米晶填充率有关。可以用实腔模型和虚腔模型来描述辐射寿命与周围介质的作用关系。当发射体是“间隙”杂质时, 可以使用虚腔模型; 当发射体是“替代”杂质时, 对应于实腔模型。对于我们的实验, 实腔模型符合较好。

## 参 考 文 献:

- [1] Vries P de, Legendijk A. Resonant scattering and spontaneous emission in dielectrics: Microscopic derivation of local-field effects [J]. *Phys Rev Lett*, 1998, **81**(7): 1381-1384
- [2] Yang Linmei, Song Hongwei. Synthesis and luminescence properties of nanowires and nanoslices of  $Gd_2O_3:Yb^{3+}/Er^{3+}$  [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2006, **27**(5): 987-990 (in Chinese).
- [3] Meng Jinxian, Yao Yanhong, Kang Zhenjin. Synthesis and luminescence of nanomicrocrystal of  $Gd_{1-x}Eu_xAl(BO_3)_4$  [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2007, **28**(1): 79-82 (in Chinese).
- [4] Yu Xue, Xu Haigang, Yin Jiang *et al*. Enhanced photoluminescence of  $Gd_2O_3:Sm^{3+}$  nanocrystals by  $Li^+$  doping [J].

*Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2007, **28**(5): 754-759 ( in Chinese).

- [ 5 ] Glauber R J, Lewenstein M. Quantum optics of dielectric media [ J]. *Phys Rev A*, 1991, **43**(1): 467-491.
- [ 6 ] Barnett SM, Huttner B, Loudon R. Spontaneous emission in absorbing dielectric media [ J]. *Phys Rev Lett*, 1992, **68**(25): 3698-3701.
- [ 7 ] Knoester J, Mukamel S. Intermolecular forces, spontaneous emission, and superradiance in a dielectric medium: Polariton-mediated interactions [ J]. *Phys Rev A*, 1989, **40**(12): 7065-7080.
- [ 8 ] Juzeliūnas G, Andrews D L. Quantum electrodynamics of resonant energy transfer in condensed matter [ J]. *Phys Rev B*, 1994, **49**(13): 8751-8763.

## The Spontaneous Radiation of $\text{Eu}^{3+}$ in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanocrystalline Surrounded by Different Media

LIU Chun-xu, ZHANG Ji-sen, LU Shao-zhe, LIU Jun-ye

(Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

**Abstract** The optical properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles immersed in different solvent were investigated. The 4f intraconfigurational transition peaks are nearly not changed by the surrounding media. The spontaneous emission lifetime of  $^5\text{D}_0$  of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanocrystalline is significantly affected by the surrounding media, mainly due to the refractive index of the media and the filling factor of the nanocrystalline. Different models predict substantially different dependences of radiative lifetime on the surrounding media. There are some measurements intended to discriminate these models have been given, and most experimental results tend to agree with the real-cavity model. Especially, recent measurements on the radiative lifetime of  $\text{Eu}^{3+}$  ion embedded in glass with varying refractive index also tend to agree with the real-cavity model in contrary to the general belief that the virtual-cavity model should be more relevant.

With states of opposite parity, depends strongly on the environment and does not serve as a good examination of the real- and virtual models. To overcome the problem in 4f  $\rightarrow$  4f transitions, Duan and Reid analyzed the lifetimes of 5d  $\rightarrow$  4f transitions of  $\text{Ce}^{3+}$  ions in hosts with different refractive indices and the results maintained the textbook virtual-cavity model. However, there was no intention to answer the questions why most other experimental results agree with the real-cavity model, and which model should be used for a given situation. The two models that describe the radiative lifetime (virtual cavity and real-cavity model) are with respect to "interstitial" and "substitutional" impurities, respectively. In our experiment, the real-cavity model is more reliable.

**Key words**  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals, local field, refractive index, spontaneous emission lifetime