

文章编号 : 0253-2239(2001)09-1084-04

Y₂O₃ 纳米晶中两种格位的 Eu³⁺ 之间的能量传递 *

吕少哲¹⁾ 李 丹²⁾ 黄世华¹⁾

(1), 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理开放实验室, 长春 130021
(2), 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 : 讨论了 Eu³⁺:Y₂O₃ 纳米晶在低温下的发光性质, 比较了不同颗粒尺寸的 Y₂O₃ 纳米晶中 Eu³⁺ 离子的发射光谱。根据不同温度下的激发谱, 分析了处于 Y₂O₃ 纳米晶中 C₂ 和 C_{3i} 两种格位的激发峰强度随温度的变化。选择激发了不同格位的孤立的 Eu³⁺ 离子和处于相邻格位 (C_{3i} - C₂) 的 Eu³⁺ 离子对。结果表明, 相邻 Eu³⁺ 离子对的能量传递速率比孤立的 Eu 离子之间的能量传递速率快。分析了纳米 Eu³⁺:Y₂O₃ 中猝灭浓度提高的原因。

关键词 : 纳米晶 ; 能量传递 ; 荧光寿命 ; 浓度猝灭

中图分类号 : O734+.3 文献标识码 : A

1 引 言

近年来, 纳米材料的发展越来越受到重视。1994 年 Bhargava 报道了 Mn:ZnS 纳米材料中 Mn²⁺ 的发光寿命与体材料相比缩短了 5 个数量级, 发光效率达到 18%^[1], 这引起了人们的极大兴趣。随后人们开展了许多半导体纳米微粒的研究工作, 观察到一些有意义的现象^[2,3], 但有关稀土氧化物纳米发光材料的制备和表征只有最近才有报道^[4,5]。这说明掺杂稀土离子的纳米材料有望应用到各种显示技术中。一些研究结果表明, 掺杂 Eu³⁺ 的纳米硅酸盐和氧化物材料具有比体材料高的猝灭浓度, 纳米粒子的尺寸限域作用和表面态可以影响稀土离子到发光猝灭中心的能量传递过程。纳米晶中稀土离子的发光性质和能量传递过程的研究可以为获得高效的纳米稀土发光材料提供理论上的指导。本文研究 Eu:Y₂O₃ 纳米晶中两种格位 Eu 离子之间的能量传递过程, 发现孤立的 Eu³⁺ 离子之间的能量传递并不明显, 相邻 Eu³⁺ 离子对的能量传递速率要比孤立的 Eu 离子之间的能量传递速度快。从浓度猝灭曲线和发光衰减曲线的研究也表明, ⁵D₀ - ⁷F₂ 跃迁浓度猝灭是相邻 Eu 离子之间交换相互作用引起的。

2 实 验

Eu:Y₂O₃ 纳米晶的制备方法如文献 [4] 所述,

纳米晶的尺寸通过 X 射线和透射电镜照片得到, Y₂O₃ 的平均粒径为 25 nm 和 5 nm。发射光谱是用 Nd:YAG 脉冲激光器的四倍频 266 nm 激光激发样品得到的, 激发谱和发光寿命是利用二倍频 532 nm 激光抽运的 R610 染料激光(染料调谐范围是 575 nm ~ 630 nm) 激发样品测得, 样品置于 DE202 型 10K 样品室中(温度变化范围为 10 K ~ 300 K), 经过 SPEX-1403 双光栅单色仪分光, 由 R955 光电倍增管接收, 经 PARC162 型 boxcar 平均器后由微机作出谱图。

3 结果和讨论

根据文献 [4], Eu 离子在立方 Y₂O₃ 中占据两种对称性的格位, 一种是低对称性的 C₂ 格位, 一种是高对称性 C_{3i}。两种格位的 Eu³⁺ 离子周围 O²⁻ 离子的配位环境如图 1 所示。

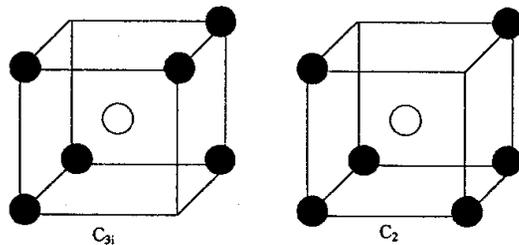


Fig. 1 Oxygen surroundings of the two rare-earth sites in cubic Y₂O₃. ● : O²⁻ ○ : Eu³⁺

在一个原胞中, 24 个 C₂ 格位和 8 个 C_{3i} 格位, 如果 Eu³⁺ 离子以等几率占据, 则具有 C₂ 对称性的

* 国家重点基金研究发展项目(G1998061313)资助课题。

收稿日期 : 2000-05-30 ; 收到修改稿日期 : 2000-08-08

Eu³⁺ 是具有 C_{3i} 格位的 Eu³⁺ 离子的三倍。C₂ 格位上的 Eu³⁺ 的所有能级的简并被完全解除，产生斯塔克能级劈裂的数目与具有角动量 *J* 的自由离子能级的简并度 (2*J* + 1) 相同。对于 C_{3i} 格位上的 Eu 离子，能级的简并度只是部分被解除，对于角动量为 *J* = 0, 1, 2, 3, ...，劈裂的斯塔克能级数目分别为 1, 2, 3, 5, 6, 7, 9。

对于不同的两种格位上的 Eu³⁺ 离子，任意两个斯塔克能级之间的跃迁分别有不同的跃迁选择定则。因为 C_{3i} 格位上的离子具有反演对称，仅仅磁偶极跃迁被允许 (跃迁选择定则为 Δ*J* = 0, ±1, *J* = 0 - *J* = 0 是禁戒的)，对于 C₂ 格位的 Eu 离子，因为没有反演对称中心，所以磁偶极和电偶极跃迁都是允许的。

图 2 是平均粒径为 5 nm 和 25 nm 的 Y₂O₃ 纳米晶中 Eu³⁺ 的发射光谱的比较，测量温度是 10 K。5 nm 的 Y₂O₃ 纳米晶中 Eu³⁺ 的发射光谱明显变宽，对应⁵D₀ - ⁷F₂ 跃迁的长波方向的相对发射强度明显增强。这是由于颗粒尺寸减小时，很大一部分原子在表面上，表面附近的键长与内部原子相比有所不同，表面原子的晶格对称性也有所改变，表面附近的 Eu³⁺ 的发射光谱可能与晶体内部的 Eu³⁺ 有很大不同。而且颗粒尺寸越小，比表面积越大，处于表面附近的 Eu³⁺ 也越多。

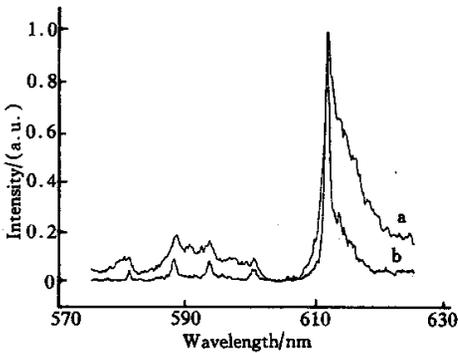


Fig. 2 The emission spectra of Eu³⁺ in Y₂O₃ nanocrystals at 10 K. The average radii of the particles are 5 nm (a), 25 nm (b)

为了仔细研究 Y₂O₃ 纳米晶中不同格位 Eu³⁺ 离子之间的能量传递，需要准确地确定不同格位 Eu³⁺ 离子激发峰的位置，我们监测了 25 nm 的 Y₂O₃ 纳米晶 Eu³⁺ 的发射光谱中 611.4 nm 的峰位，测量 578 nm 到 589 nm 范围的不同温度下的激发光谱。

监测 Eu: Y₂O₃ 纳米晶中 Eu³⁺ 的⁵D₀ - ⁷F₂ 跃迁的发光峰 611.4 nm 的峰位得到的激发光谱如图

3 所示。测量温度分别为 11 K、70 K、125 K。在激发光谱中位于短波处的 580.6 nm 的激发峰对应位于 C₂ 格位上的 Eu³⁺ 离子⁷F₀ - ⁵D₀ 的跃迁，582.3 nm 的激发峰是对应于 C_{3i} 格位的 Eu³⁺ 离子⁷F₁ - ⁵D₀ 的跃迁。而长波方向位于 587.6 nm 的激发峰是位于 C₂ 格位上 Eu³⁺ 离子的⁷F₁ - ⁵D₀ 跃迁。随着温度升高，582.3 nm 和 587.6 nm 的激发峰强度明显升高。这是由于 Eu³⁺ 离子的⁷F_{*J*} 能级相距较近，当温度升高时，基态⁷F₀ 上的离子可以通过热激发到⁷F₁₋₆ 上，Eu³⁺ 在态⁷F_{*J*} 上的分布几率由下式表示：

$$\frac{C_J}{C_0} = \frac{g_J}{g_0} \exp[-(E_J - E_0)/kT], \quad (1)$$

其中 C_{*J*} (*J* = 0 ~ 6) 表示⁷F_{*J*} 态布居，能级简并度 g_{*J*} = 2*J* + 1，E_{*J*} 是能级⁷F_{*J*} 的能量，*k* 是玻尔兹曼常数，*T* 是热力学温度。在 125 K 温度下，有 96% 的离子处在⁷F₀ 的基态上。

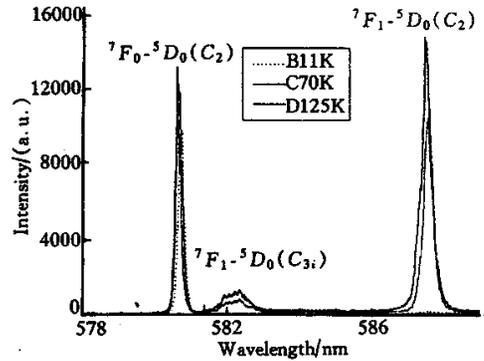


Fig. 3 Excitation spectra at various temperatures for the 611.4 nm emission in Eu³⁺: Y₂O₃ nanocrystals with the radius of 25 nm

图 4 和图 5 分别是 70 K 温度下，监测 611.4 nm 发光峰得到的 C₂ 格位的⁷F₀ - ⁵D₀ 激发峰和 C_{3i} 格位的⁷F₁ - ⁵D₀ 激发峰的线形。由它们线形结构可以看出，两个激发峰已经不是高斯线形，在激发峰的两侧存在明显的精细结构，根据文献 [1, 2]，发射峰两边的精细结构是由处于相邻阳离子格位发光离子之间的相互作用引起的。当相邻格位的阳离子被 Eu³⁺ 占据后，由于 Eu³⁺ 离子的半径 (0.094 nm) 比 Y³⁺ 离子 (0.09 nm) 半径大，如果有很多相邻 Eu³⁺ 离子存在，将引起晶场的畸变，这种晶场的畸变表现在激发光谱上，就是在激发峰的两侧出现明显的精细结构。这种光谱的精细结构通过高分辨的光谱仪在低温下可以观察到。在室温下由于光谱的热力学展宽则很难观测到由于 Eu³⁺ 离子对的存在而引起

的激发光谱的精细结构。

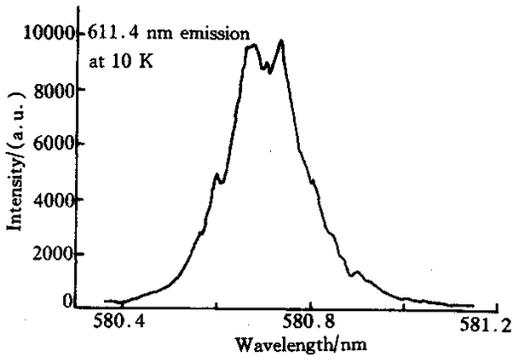


Fig.4 Fine structure of the ${}^7F_1 - {}^5D_0$ excitation line of Eu^{3+} (C_2) at 70 K, while monitoring the Eu^{3+} (C_2) emission at 611.4 nm

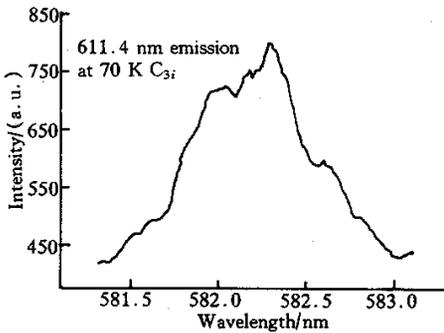


Fig.5 Fine structure of the ${}^7F_1 - {}^5D_0$ excitation line of Eu^{3+} (C_{3i}) at 70 K, while monitoring the Eu^{3+} (C_2) emission at 611.4 nm

因 Y_2O_3 晶体中, C_{3i} 和 C_2 两种格位的 Eu^{3+} 离子的 5D_0 能级位置相差 90 cm^{-1} , 两种格位之间的能量传递是双声子过程。对激发孤立的两种格位 Eu^{3+} 的发光中心和激发以 Eu^{3+} 离子对 ($C_{3i} - C_2$) 形式存在的两种格位的发光中心, 应监测到 ${}^5D_0 - {}^7F_2$ 跃迁的不同的能级寿命, 两种格位的 Eu^{3+} 离子可以处在相邻的阳离子格位上或孤立的两个阳离子的位置上。这两种情况时的能量传递速率应该有差别。

首先选择激发 C_{3i} 格位的 Eu^{3+} 离子激发峰的峰值位置 582.3 nm 和激发峰一侧的 582.4 nm 的位置, 测量 ${}^5D_0 - {}^7F_2$ 跃迁 (611.3 nm) 的荧光寿命, 测量结果如图 6 所示。激发波长的位置选在 582.3 nm, 相当于激发的是孤立的 C_{3i} 格位的 Eu^{3+} , 611.3 nm 发光峰 (${}^5D_0 - {}^7F_2$ 跃迁) 测量的寿命是 1.91 ms。当激发波长位置选在 582.4 nm 时, 激发的是 Eu^{3+} ($C_{3i} - C_2$) 离子对中的 C_{3i} 格位的 Eu^{3+} 离子, 测量到的 611.3 nm 的发光寿命是 1.39 ms。可以看出, 处于相邻阳离子格位的 Eu 离子之间存在快速的能量传递过程, 而且相邻格位的 Eu 离子之间

的能量传递速率比孤立的 C_{3i} 格位到 C_2 格位的能量传递速率快得多。

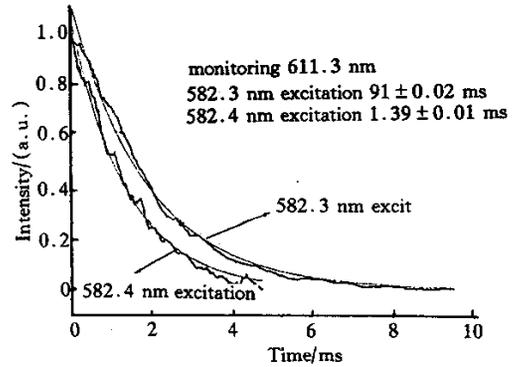


Fig.6 Luminescence decay curves of ${}^5D_0 - {}^7F_2$ Eu^{3+} (C_2) emission at 77 K after exciting into the center of C_{3i} excitation line and the wing of the same line

图 7 是选择激发孤立的 C_2 格位的 Eu^{3+} 离子和 Eu 离子对中的 C_2 格位的 Eu^{3+} 离子监测到的 611.3 nm 发射的荧光衰减曲线。可以看出, 激发两种 C_2 格位的发光寿命基本相同。这是很容易理解的, 我们监测的 611.3 nm 的发射 (${}^5D_0 - {}^7F_2$ 跃迁) 来自 C_2 格位的 Eu 离子。激光直接激发就是 C_2 格位的 Eu 离子。测量的发光寿命不应该变化。

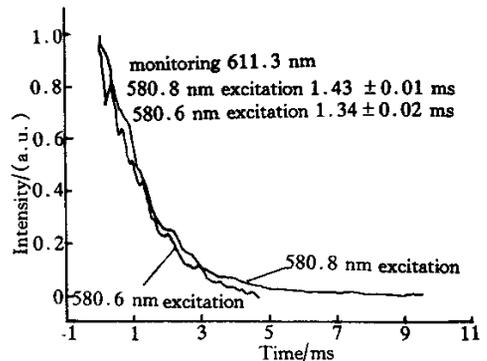


Fig.7 Luminescence decay curves of ${}^5D_0 - {}^7F_2$ Eu^{3+} (C_2) emission at 77 K after exciting into the center of C_2 excitation line and the wing of the same line

根据以上的研究结果认为, 纳米晶中的体猝灭中心与体材料相比数目很少, 对发光起猝灭作用的主要是表面猝灭中心, 而孤立的两种格位的 Eu^{3+} 的能量传递速率很小, 只有当 Eu 的掺杂浓度提高, 使 Eu^{3+} 处于相邻格位的几率增大到足以形成连接到表面的能量传递网时, 发光猝灭才发生, 所以纳米 $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 与体材料相比有更高的猝灭浓度, 并且引起 Eu 离子 ${}^5D_0 - {}^7F_2$ 跃迁浓度猝灭的是交换相互作用。

参 考 文 献

- [1] Bhargava R N , Dgallagher D , Hong D X , *et al.* . Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. *Phys. Rev. Lett.* , 1994 , **72** (3) : 416 ~ 419
- [2] Jin Chuming , Yu Jiaqi , Sun Lingdong *et al.* . Luminescence of Mn²⁺ doped ZnS nanocrystallites. *J. Lumin.* , 1996 , **66** ~ **67** (5) : 315 ~ 318
- [3] Khosravi A A , Kundu M , Jatwa L *et al.* . Green luminescence from copper doped zinc sulphide quantum particles. *Appl. Phys. Lett.* , 1995 , **67** (18) : 2702 ~ 2704
- [4] Eilers H , Tissue B M. Laser spectroscopy of nanocrystalline Eu₂O₃ and Eu³⁺ : Y₂O₃. *Chem. Phys. Lett.* , 1996 , **251** (1/2) : 74 ~ 78
- [5] 余保龙 张桂兰 汤国庆等. 纳米材料二氧化锡的制备和激子态光学特性研究. *光学学报* , 1995 , **15** (12) : 1669 ~ 1673

Energy Transfer Between Er³⁺ Ions at Different Crystallographic Sites of Eu³⁺ : Y₂O₃ Nanocrystals

Lu Shaozhe¹⁾ Li Dan²⁾ Huang Shihua¹⁾

(1) , *Laboratory of Excited State Processes , Changchun Institute of Optics , Fine Mechanics and Physics , The Chinese Academy of Sciences , Changchun 130021*
 (2) , *State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications , Peking University , Beijing 100871*

(Received 30 May 2000 ; revised 8 August 2000)

Abstract : The luminescent properties of Eu³⁺ : Y₂O₃ nanocrystals at low temperature were studied. Emission spectrum of Eu³⁺ ions in Y₂O₃ nanocrystals with different size were compared. Based on excitation spectra at various temperatures , the relationship between the intensities of excitation spectra originating from different sites and the temperature has been analyzed. The luminescence decay curves of ⁵D₀ - ⁷F₂ Eu³⁺(C₂) emission after excitation into the Eu³⁺(C_{3i} - C₂) pairs and isolated Eu³⁺ ions were measured. The results show that the rate of energy transfer from Eu³⁺(C_{3i}) to Eu³⁺(C₂) in the case of Eu³⁺(C_{3i}) - Eu³⁺(C₂) pairs is faster than that for the isolated Eu³⁺ ions. The mechanism of quenching concentration increasing in Eu : Y₂O₃ nanocrystals has been discussed.

Key words : nanocrystals ; energy transfer ; lifetime ; quenching concentration