

文章编号: 0253-2239(2007)02-0295-7

# Tb<sup>3+</sup> 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶体中 Tb<sup>3+</sup> 离子 4f5d 跃迁及能量传递的研究

孟庆裕<sup>1,2</sup> 陈宝玖<sup>1,3</sup> 赵晓霞<sup>1,2</sup> 颜 斌<sup>1,2</sup> 王晓君<sup>1</sup> 吕少哲<sup>1</sup> 许 武<sup>1,4</sup>

1 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 长春 130033  
2 中国科学院研究生院, 北京 100039  
3 大连海事大学物理系, 大连 116026  
4 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026

**摘要:** 采用燃烧法制备了不同 Tb<sup>3+</sup> 掺杂浓度和不同粒径的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb 纳米晶体粉末样品, 并通过高温退火获得了相应 Tb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的体材料样品。测量了纳米和体材料样品的发射光谱、激发光谱、X 射线衍射谱和荧光衰减曲线, 并拍摄了不同粒径样品的透射电子显微镜(TEM)照片。研究纳米 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb 晶体粉末中 Tb<sup>3+</sup> 离子的 4f5d 跃迁发现, 由于在近表面的低结晶度环境和颗粒内部的高结晶度环境中 Tb<sup>3+</sup> 离子 4f5d 跃迁对应的激发峰位置不同, 不同粒径样品中处于这两种环境的 Tb<sup>3+</sup> 离子比例也不同, 激发谱的谱线形状存在较大差别, 还对 Tb<sup>3+</sup> 离子的能量传递进行了研究, 发现 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb 晶体粉末中 Tb<sup>3+</sup> 的 (<sup>5</sup>D<sub>3</sub>, <sup>7</sup>F<sub>6</sub>) → (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub>) 能量传递类型为受纳米限域效应影响很大的电偶极-电偶极相互作用; 引起 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> (543 nm) 发光浓度猝灭的是不同 Tb<sup>3+</sup> 离子 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能级之间交换相互类型的能量传递, 此类型的能量传递受纳米限域效应影响较小。

**关键词:** 光学材料; 发光; 纳米材料; Tb<sup>3+</sup>; 能量传递

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

## 4f5d Transition and Energy Transfer of Tb<sup>3+</sup> Doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystalline

Meng Qingyu<sup>1,2</sup> Chen Baojiu<sup>1,3</sup> Zhao Xiaoxia<sup>1,2</sup> Yan Bin<sup>1,2</sup> Wang Xiaojun<sup>1</sup> Xu Wu<sup>1,4</sup>

1 Key Laboratory of Excited State Physics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, the Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033  
2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039  
3 Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026  
4 Departement of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

**Abstract:** Nanocrystal powders of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb with different Tb<sup>3+</sup> doping concentrations and average sizes were prepared by chemical self-combustion, and the bulk samples of corresponding concentrations were also obtained by annealing nano-materials at high temperatures. The emission spectra, excitation spectrum, X-ray diffraction, transmission electron microscopy images and fluorescence decay curves of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb nanomaterials and bulk materials were measured. Then the 4f<sup>6</sup> → 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> transition of Tb<sup>3+</sup> ions in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb nanocrystal powders was studied. Great difference in the excitation spectral line shapes for different sized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb nanocrystal powders was observed. The change of excitation spectral line shapes is because that the Tb<sup>3+</sup> ions exist in two very different local environments—the low crystallization degree of close surface and high crystallization degree inside the particles.

\* 国家自然科学基金(50572102, 50502031, 10274083)资助课题。

作者简介: 孟庆裕(1978—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 博士研究生, 主要从事稀土掺杂发光材料和纳米材料的制备及其光学性质研究。E-mail: qingyumeng@yahoo.com.cn

导师简介: 陈宝玖(1970—), 男, 辽宁阜新人, 研究员, 大连海事大学物理系教授, 博士生导师, 主要从事稀土掺杂无机材料的制备及光谱学性质研究。E-mail: chenmbj@sohu.com

收稿日期: 2006-03-16; 收到修改稿日期: 2006-06-05

The absorption peaks of  $4f5d$  transition are different in these two environments. Also the  ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$  and  ${}^5D_4 \rightarrow {}^5D_4$  energy transfer and luminescence concentration quenching caused by energy transfer were investigated. The  $({}^5D_3, {}^7F_6) \rightarrow ({}^5D_4, {}^7F_0)$  energy transfer is caused by interaction of electric dipoles, which is greatly affected by the quantum confinement effect. The concentration quenching of  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  luminescence is resulted by the energy transfer of exchange interaction among  ${}^5D_4$  (Tb) energy levels of different  $Tb^{3+}$  ions. The quantum confinement showed little influence on this type of energy transfer.

**Key words:** optical materials; luminescence; nanomaterials;  $Tb^{3+}$ ; energy transfer

## 1 引 言

稀土掺杂的无机材料在显示、照明、光通信及激光器件等诸多领域有着广泛的应用,自其进入发光材料领域以来一直受到研究者的重视<sup>[1,2]</sup>。随着显示技术的不断进步,对显示器分辨力的要求也不断提高。小粒径的荧光粉无疑对显示器分辨力的提高是有利的,而且尺寸限制效应带来的体材料所不具备的新性能将为纳米发光材料带来崭新的应用前景<sup>[3,4]</sup>。但是,以往的研究报道均认为,由于表面态和量子尺寸效应的影响,通常情况下纳米发光材料的激发效率和量子效率低、发光强度弱,这就限制了纳米发光材料在工业上的应用。只有对稀土离子掺杂的纳米发光材料的表面态、量子尺寸效应以及量子限域效应有了深入的认识,才能指导人们设计出高效率的纳米发光材料,把纳米发光材料推向实际应用<sup>[5]</sup>。

$Y_2O_3:Tb$  是一种性能优异的绿色荧光粉( $Tb^{3+}$  离子的  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  跃迁对应 544 nm 绿色荧光),纳米材料中不同  $Tb^{3+}$  离子之间能量传递的研究有助于我们了解纳米发光材料的量子限域效应对能量传递的影响,所以选取纳米  $Y_2O_3:Tb$  作为研究对象来研究纳米发光材料的荧光性质,通过测量纳米和体材料  $Y_2O_3:Tb$  晶体粉末样品的发射光谱、激发光谱、X 射线衍射谱(XRD)以及荧光衰减曲线,对纳米  $Y_2O_3:Tb$  晶体粉末中  $Tb^{3+}$  离子的  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  跃迁,以及不同  $Tb^{3+}$  离子之间  ${}^5D_3$  到  ${}^5D_4$ 、 ${}^5D_4$  到  ${}^5D_4$  能级的能量传递及其引起的发光浓度猝灭进行了研究。

## 2 实 验

实验用  $Y_2O_3:Tb$  纳米晶体粉末采用化学自燃烧法制备<sup>[6]</sup>预先配制好的  $Y(NO_3)_3$ 、 $Tb(NO_3)_3$  溶液按不同组分与甘氨酸溶液混合得到前驱溶液。加热前驱溶液直至水分完全蒸发并自发燃烧,得到的燃烧产物即为不同 Tb 掺杂粒子数比的  $Y_2O_3:Tb$   $\{n[Y]:n[Tb]=(1-X):X\}$  纳米晶体粉末,通过改变甘氨酸的用量可以控制纳米  $Y_2O_3:Tb$  晶体粉末

的粒径。为了提高纳米样品的结晶度,将燃烧产物在炭还原气氛下 500 °C 退火 1 h,即得到实验中使用的纳米  $Y_2O_3:Tb$  晶体粉末样品(500 °C 下短时间退火对纳米晶体粒径影响不大,本文后面提到的纳米样品均指退火后的样品)。利用以上方法置备了三组样品,第一组共四个样品,铽掺杂粒子数分数均为  $X=0.01$  平均粒径分别为 5 nm、10 nm、20 nm 和 28 nm。第二组样品的平均粒径均为 10 nm,铽掺杂粒子数分数分别为  $X=0.005$ 、0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1。第三组样品的平均粒径为 28 nm,特掺杂粒子数分数分别为  $X=0.005$ 、0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1。以上样品的平均粒径是根据 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱[见图 1(a)],利用谢勒公式计算得出的,与透射电镜(Transmission electronic microscopy, TEM)观测结果一致[见图 1(b)]。谢勒公式的具体形式如下:

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta^2 - \beta_0^2)^{1/2} \cos \theta}, \quad (1)$$

式中  $k=0.9$ ,  $\lambda$  为铜靶的  $\alpha$  辐射波长等于 0.154 nm,  $\beta$  为衍射峰的半峰全宽,  $\beta_0$  为系统增宽修正,由单晶硅标样测得,  $\theta$  为衍射峰的位置  $2\theta$  的一半。通过 X 射线衍射谱能够确定实验中使用的各纳米料样品均为纯立方相。

体材料  $Y_2O_3:Tb$  晶体粉末样品由平均粒径为 10 nm 的纳米样品在炭还原气氛下 1000 °C 退火 6 h 获得,体材料的 X 射线衍射谱证明其也为纯立方相,平均粒径约 100 nm。

实验中的激发光谱和发射光谱由日立 F-4500 荧光光谱仪测得,光源为氙灯。X 射线衍射谱利用日本理光电机公司(D/MAX-II B)X 射线衍射仪测量。TEM 照片由日立 H-8100 透射电镜拍摄。荧光衰减曲线的测量中采用的激发光源为 YAG:Nd 激光器的四倍频输出,波长为 266 nm,线宽为  $1 \text{ cm}^{-1}$ ,重复频率 10 Hz,脉冲持续时间 10 ns,发射光用法国制 TR-550 光栅单色仪分光,用数字示波器进行信号采集和平均。

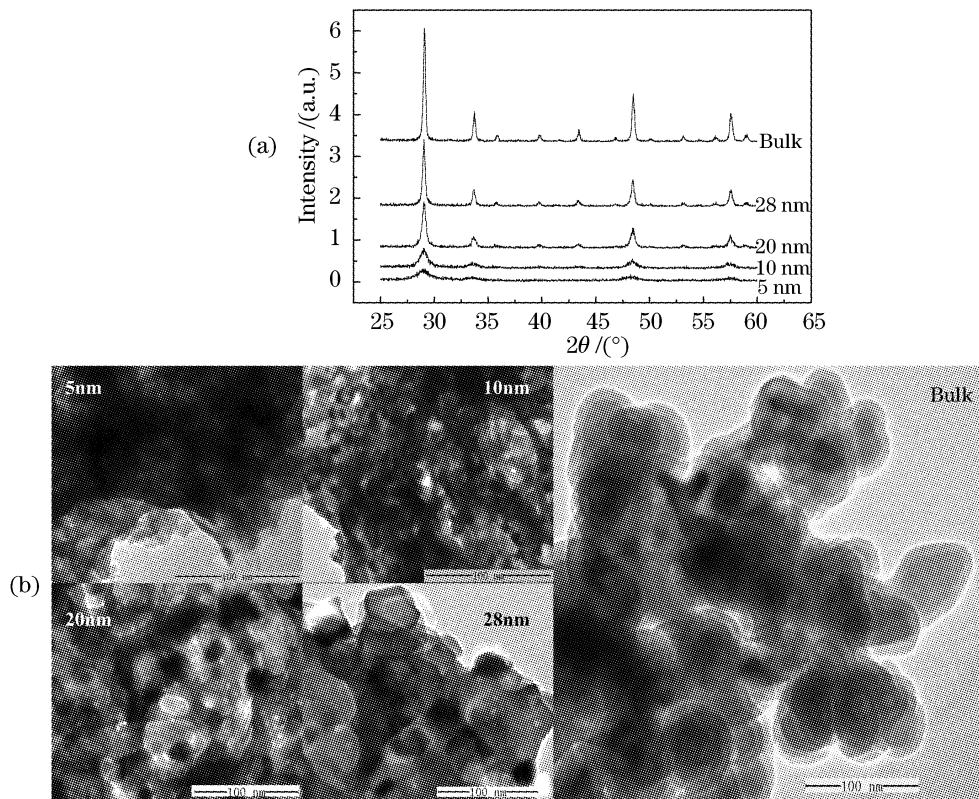


图 1 不同粒径样品的 X 射线衍射谱(a),透射电镜照片(b)

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns (a), TEM image (b) for the samples with different particle sizes

### 3 结果与讨论

#### 3.1 纳米表面效应对 $Tb^{3+}$ 离子 $4f5d$ 跃迁的影响

近年来,对  $Tb^{3+}$  离子的  $4f5d$  跃迁已进行了广泛的研究<sup>[7~11]</sup>,但是关于纳米效应对  $Tb^{3+}$  离子的  $4f5d$  跃迁影响的报道却很少。与  $4f$  壳层内部跃迁不同, $4f5d$  跃迁没有排布满的  $5s$  和  $5p$  壳层的屏蔽作用,易受离子所处环境的影响。因此纳米材料大的表面积体积比和低结晶度环境可能会对  $Tb^{3+}$  离子的  $4f5d$  跃迁产生较大的影响。

图 2 为不同粒径  $Y_2O_3:Tb$  晶体粉末样品(掺杂

粒子数分数均为  $X=0.01$ )的激发光谱,监测 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁对应的 543 nm 绿色荧光发射。激发谱中 210 nm 左右的激发带对应的是  $Y_2O_3$  的基质吸收带<sup>[6,12]</sup>。220~330 nm 的激发带对应的是  $Tb^{3+}$  离子  $4f5d$  跃迁中能量最低的  $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1 (^8S)$  跃迁的吸收带<sup>[12~14]</sup>。从图 2 可以看出随着样品粒径的逐渐增大, $4f5d$  跃迁吸收带的谱线形状有明显的变化。当粒径为 5 nm 时,激发带峰值位于 235 nm 处,273 nm 和 303 nm 处只有两个不明显的峰。随着粒径的增大,235 nm 和 273 nm、303 nm 处的激

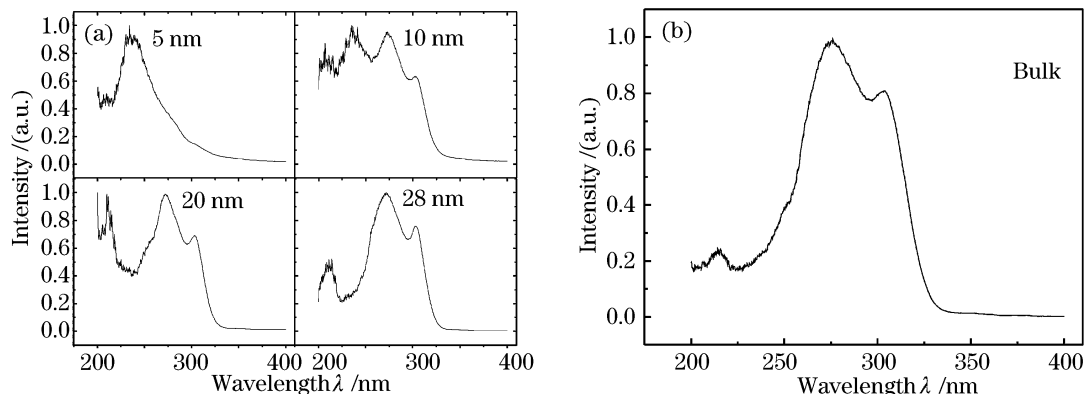


图 2 不同粒径  $Y_2O_3:Tb$  晶体粉末样品的激发光谱,监测 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁对应的 543 nm 绿色荧光发射

Fig. 2 Excitation spectra of different particle sizes (a), monitoring the 543 nm green fluorescent emission of  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transition of  $Tb^{3+}$  (b)

发峰强度发生相对变化,235 nm 激发峰不断减弱,273 nm、303 nm 处的激发峰不断增强。当粒径增大到 28 nm 时,235 nm 激发峰已经难以分辨,激发光谱谱线形状已同体材料非常相近。可以认为发生这种变化的原因是由于  $Tb^{3+}$  离子所处环境发生了变化。 $Tb^{3+}$  离子  $4f5d$  跃迁受环境影响较大,随着所处环境的变化  $Tb^{3+}$  离子  $4f5d$  跃迁所吸收的能量也会发生变化。235 nm 处的激发峰对应的是处于纳米颗粒表面附近,低结晶度环境中  $Tb^{3+}$  离子的  $4f5d$  跃迁吸收;273 nm 和 303 nm 处的激发峰对应的是处于晶体颗粒内部,高结晶度环境中  $Tb^{3+}$  离子的  $4f5d$  跃迁吸收。当纳米颗粒粒径很小时(如 5 nm)由于表面积体积比很大,较多的  $Tb^{3+}$  离子处于表面或近表面环境,所以激发光谱中这部分  $Tb^{3+}$  离子  $4f5d$  跃迁吸收的 235 nm 激发峰很强,而对应晶粒内部  $Tb^{3+}$  离子  $4f5d$  跃迁吸收的 273 nm 和 303 nm 激发峰则很弱。当粒径增大时,纳米颗粒的表面积体积比减小,此时处于表面的  $Tb^{3+}$  离子减少,处于内部的  $Tb^{3+}$  离子增加,致使 235 nm 激发峰减弱,273 nm 和 303 nm 激发峰增强。当粒径增大到一定值时(如 28 nm 时)处于内部高结晶度环境中的  $Tb^{3+}$  离子已占据大多数,此时 235 nm 激发峰近乎消失,整个激发谱线形状近似于体材料。从图 1(b)中的原子显微镜照片可以看出,随着粒径的增大,晶体颗粒的表面随之变得更加规则、清晰,这说明粒径大的样品结晶度更高,处于近表面低结晶度环境  $Tb^{3+}$  离子较少,这有力地支持了我们的观点。

为了进一步证明以上观点,测量了粒径为 10 nm 的样品在同样条件下 235 nm 和 273 nm 激发的发射光谱,发射光波长范围为 350~680 nm。之所以选择粒径为 10 nm 的样品是因为此样品的这

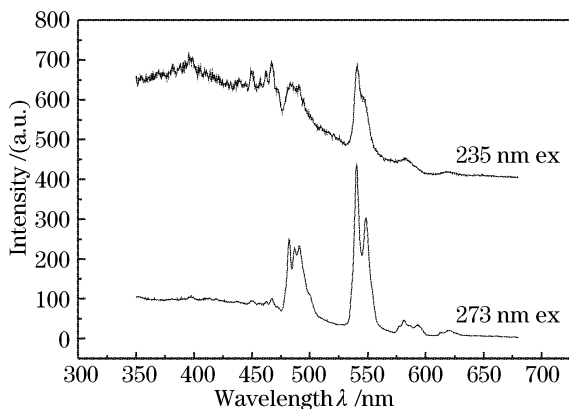


图 3 粒径为 10 nm 的样品( $X=0.01$ ) 在 235 nm 和 273 nm 紫外激发下的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of 10 nm sample ( $X=0.01$ ), excited by 235 nm and 273 nm UV light

两个激发峰均很强,利于比较研究。图 3 为此样品在不同波长激发下的发射光谱。

通过图 3 可以看出,在 235 nm 激发下发射光谱在短波侧有一较强的宽带发射,这可能是源于表面缺陷发光。并且  $Tb^{3+}$  离子  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=6,5,4,3$ ) 能级跃迁对应的各发射光谱谱线结构不明显,更接近于非晶材料的光谱特性,即发光中心处于低结晶度环境时发射谱所具有的特征。以上现象说明 235 nm 激发光激发的的确是位于近表面处低结晶度环境中的  $Tb^{3+}$  离子。与之相对应,273 nm 激发的发射光谱中,缺陷发光强度大为减弱,并且很容易分辨出  $Tb^{3+}$  离子  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=6,5,4,3$ ) 能级跃迁对应的各发射峰内部结构,这说明 273 nm 激发光激发的是处于晶体颗粒内部高结晶度环境中的  $Tb^{3+}$  离子。

以上结果说明, $Tb^{3+}$  离子的  $4f5d$  跃迁对环境的敏感性,可以利用  $Tb^{3+}$  离子作为研究纳米材料内部结构特性的探针,同时还有可能利用纳米材料的特殊性质改变某些发光中心的最佳激发波长,这对纳米发光材料的实际应用具有一定的现实意义。

### 3.2 $Tb^{3+}$ 发光的能量传递类型及纳米限域效应对能量传递的影响

下面通过对 28 nm 粒径的纳米材料样品和体材料样品的比较分析,来研究  $Y_2O_3$  纳米晶体粉末中  $Tb^{3+}$  发光的浓度猝灭和能量传递。制备了  $Tb$  掺杂粒子数分数  $X=0.0005,0.001,0.002,0.005,0.01,0.02,0.05,0.1$  的纳米材料样品(28 nm)和体材料样品,测量了这两组样品的发射光谱,激发波长为 273 nm,监测范围为 350~680 nm。图 4 为  $X=0.001$  时纳米样品和体材料样品归一后的发射光

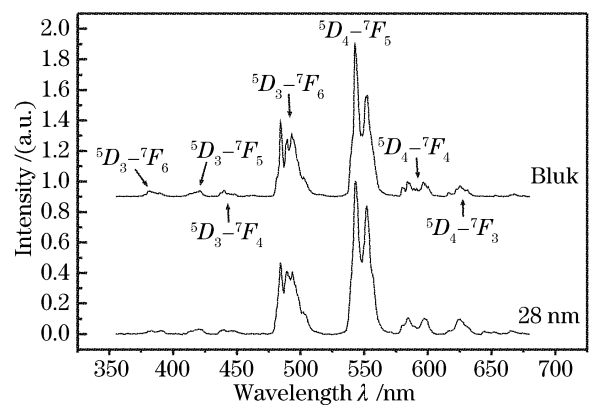


图 4  $X=0.001$  时纳米和体材料样品 273 nm 紫外激发下归一后的发射光谱

Fig. 4 Intensity-normalized emission spectra of nano materials(28nm) and bulk samples with  $X=0.001$  and excitation wavelength of 273 nm

谱,其他样品的发射光谱谱线形状及发射峰位置均未发生变化。随着 Tb 掺杂粒子数分数的增加,  $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$  和  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$  的相对发射强度有明显的变化,这说明  $Tb^{3+}$  之间存在着能量传递。研究了  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  (423 nm) 和  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (543 nm) 发射峰的发光强度与 Tb 掺杂粒子数分数的关系,绘制了浓度猝灭曲线 ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  和  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  发射的积分强度各自按 Tb 掺杂粒子数分数  $X=0.0005$  时的强度进行了归一化处理),见图 5。其中 a 为纳米材料, b 为体材料(体材料中  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  (423 nm) 跃迁发光猝灭较快,在  $X > 0.02$  后很难监测到)。从浓度猝灭曲线可以看出,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (543 nm) 发射强度的最大值无论是纳米材料还是体材料都出现在 Tb 掺杂粒子数分数  $X=0.02$  时。而  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  (423 nm) 发射强度的最大值,纳米材料出现在  $X=0.005$  时,体材料出现在  $X=0.002$  时。无论是纳米材料还是体材料,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  的发光猝灭都比  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  发射出现在更高的浓度上,这可能是由于  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光发生浓度猝灭,因为  $(^5D_3, ^7F_6) \rightarrow (^5D_4 \rightarrow ^7F_0)$  能量传递提供了交叉弛豫通道<sup>[15]</sup>,在猝灭  $^5D_3$  能量及发光的同时,增加了  $^5D_4$  能级上的布居数,而且  $Tb^{3+}$  离子的能级结构表明  $^5D_4$  能级没有能量相匹配的交叉弛豫途径,所以  $^5D_4$  能级的能量传递是在不同  $Tb^{3+}$  离子的  $^5D_4$  能级之间进行的,一部分能量会在传递过程中被传递到猝灭中心而发生猝灭,所以  $^5D_4$  能级的发光与  $^5D_3$  能级的发光相比更难被猝灭。

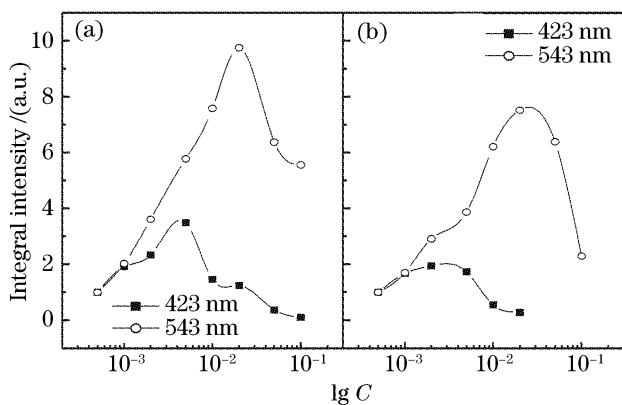


图 5  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  (423 nm) 和  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (543 nm) 跃迁的浓度猝灭曲线。(a) 为纳米材料, (b) 为体材料

Fig. 5 Concentration quenching curves for  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  (423 nm) and  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (543 nm) transition, (a) nano-sample, (b) bulk sample

从图 5 还可看出,体材料和纳米材料中  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光强度最大值对应的  $Tb^{3+}$  浓度相同,而  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光最大值对应的  $Tb^{3+}$  浓度却不

同。对于  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光,体材料在相同浓度发光强度增加没有纳米材料快,当  $X$  的值增加到 0.002 后,纳米材料的  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光仍在增强,而体材料则开始猝灭。纳米材料与体材料  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光强度的增加趋势相似,而纳米材料增加的速度也较快。可见纳米效应对两种跃迁发光都有影响,但对  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  跃迁的影响要大于对  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁的影响。这些现象说明纳米效应对这两种跃迁发光猝灭浓度的影响效果是不同的,要弄清楚这种不同产生的原因,首先要知道引起这两个能级发光浓度猝灭的能量传递的作用类型。

根据以往的研究报道<sup>[16]</sup>,在浓度猝灭出现后,发光积分强度值  $I$  与掺杂粒子数分数  $C$  的关系可由 (2) 式表示:

$$I \propto a^{(1-s/d)} \Gamma(1+s/d), \quad (2)$$

其中

$$a' = C\Gamma(1-d/s)[X_0(1+A)/\gamma]^{d/s}, \quad (3)$$

式中  $\gamma$  是敏化剂的固有跃迁概率;  $s$  是电多极指数;  $d$  时样品的维数,这里取 3;  $A$  和  $X_0$  为常数;  $C$  为掺杂粒子数分数(即前面用来表示 Tb 粒子数分数的  $X$ );  $\Gamma(1+s/d)$  是  $\Gamma$  函数。从 (2) 式、(3) 式可以看出当利用  $\lg(I/C)$  和  $\lg C$  绘制  $\lg(I/C) - \lg C$  关系图时,所得直线的斜率为  $-s/3$ ,根据斜率可以确定电多极相互作用的类型。 $s = 6, 8, 10$  时引起浓度猝灭的分别电偶极-电偶极,电偶极-电四极,电四极-电四极相互作用。对于交换相互作用  $s = 3$ 。

图 6 为纳米样品和体材料样品 273 nm 紫外光激发下  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  发射和  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  发射的  $\lg(I/C) - \lg C$  关系图, a 为纳米材料, b 为体材料。

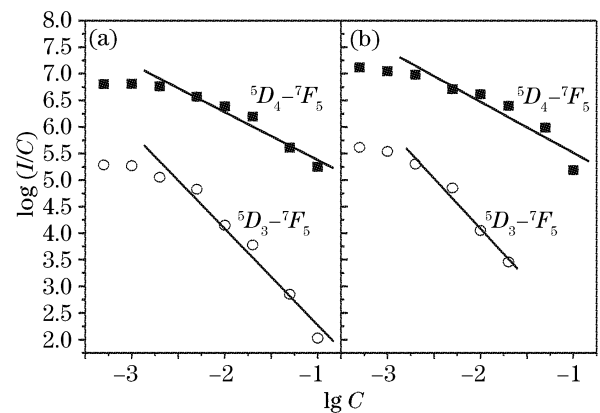


图 6 273 nm 紫外光激发下  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  发射和  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  发射的  $\lg(I/C) - \lg C$  关系图, (a) 为纳米材料, (b) 为体材料

Fig. 6  $\lg(I/C) - \lg C$  relationship of  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  and  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  emission of nano-materials (a) and bulk materials (b), excited by 273 nm UV light

用直线拟合浓度浓度猝灭曲线的下降部分,在两组样品中, $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  跃迁对应的斜率都约等于-2(纳米材料为-1.81,体材料为-1.89),即 $s=6$ ,说明引起 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光浓度猝灭的能量传递类型为电偶极-电偶极相互作用;而 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁对应的斜率都约等于-1(纳米材料为-0.90,体材料为-0.96),即 $s=3$ ,说明引起 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光浓度猝灭的能量传递类型为交换相互作用。

众所周知,电偶极-电偶极相互作用是一种“长程相互作用”,每次传递的作用范围可以跨越20~50个阳离子格点,达到数个纳米(在某些材料中可达到10 nm)。而交换相互作用是一种“短程相互作用”,这种相互作用要求进行能量传递的两个电子必须存在波函数交叠,能量要依靠一个接一个 $Tb^{3+}$  离子传递出去,每次传递的作用距离只有零点几个纳米。在纳米材料样品中,由于晶体颗粒平均粒径为28 nm,与电偶极-电偶极相互作用传递距离可以相比拟,在这种情况下纳米颗粒的界面阻止能量传递的进行,产生较强的尺寸限制效应。另一方面,纳米材料样品的粒径是交换相互作用传递距离的近百倍,显然纳米限域效应的影响要小得多。所以, $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光对样

品粒径尺寸变化要远比 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光敏感。这就很好地解释了 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光的猝灭浓度纳米材料和体材料区别较大,而 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  跃迁发光的猝灭浓度基本相同的原因。

为了进一步证实以上结论,选取了掺杂浓度 $X=0.001$ 和 $X=0.01$ 的纳米样样品以及相应掺杂浓度的体材料样品分别命名为样品A,B,C和D,并测量了这四个样品在266 nm脉冲激光激发下的 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  (423 nm)发光和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (543 nm)发光的荧光衰减曲线。由于 $Tb^{3+}$  离子的 $^5D_3$  和 $^5D_4$  存在较复杂的能量传递过程,所以不能用简单的e指数衰减模型来拟合这两种发光的荧光寿命,这里使用平均寿命 $\tau$ 来表示两种发光的荧光寿命,其定义可用(4)式描述:

$$\tau = \int_{T_1}^{T_2} tI(t) dt / \left[ \int_{T_1}^{T_2} I(t) dt \right], \quad (4)$$

式中 $T_1$ 表示激发脉冲终止时刻, $T_2$ 表示跃迁发光信号衰减为0的时刻, $t$ 代表时间, $I(t)$ 表示 $t$ 时刻的发光强度。表1列出了样品A,B,C,D两种不同发射波长的平均寿命。

表1 样品A,B,C,D不同发光的平均寿命

Table 1 Average lifetimes of sample A, B, C and D

Sample	A	B	C	D
Average sizes /nm	28	28	100	100
Tb doping concentration (X)	0.001	0.01	0.001	0.01
$\tau$ (423 nm) /s	$1.52 \times 10^{-5}$	$1.61 \times 10^{-5}$	$2.14 \times 10^{-5}$	$1.73 \times 10^{-5}$
$\tau$ (543 nm) /s	$1.99 \times 10^{-3}$	$1.94 \times 10^{-3}$	$2.19 \times 10^{-3}$	$2.15 \times 10^{-3}$

从表1中的数据可以看出,无论423 nm还是543 nm的发射,体材料平均寿命均略长于纳米材料。这说明虽然选用了粒径较大的纳米样品进行研究,但纳米表面缺陷的猝灭作用仍然存在。 $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  (423 nm)发光的平均寿命,在体材料中随浓度增加发生了较大的缩短,说明发光中心浓度的增加加剧了猝灭423 nm发光的能量传递的进行,提高了交叉弛豫的几率,从而缩短了发光的平均寿命;在纳米材料中同一发光的平均寿命却几乎未变,说明纳米限域效应有效地限制了能量传递进行的范围(能量传递范围比体材料中小得多),使平均寿命基本不变。样品C的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (543 nm)荧光平均寿命比样品A延长的幅度(约10%)与样品D比样品B延长的幅度(约11%)相近,说明量子尺寸效应对猝灭543 nm发光的能量传递影响较小,纳米材料发光平均寿命的缩短应归因于表面缺陷的猝灭作

用。对发光平均寿命的研究进一步说明猝灭423 nm发光的能量传递是一种受样品粒径影响大的长程相互作用(电偶极-电偶极),而猝灭543 nm发光的能量传递是一种受样品粒径影响较小的短程相互作用(交换相互作用),有力地支持了前面研究能量传递类型时得出的结论。

## 4 结 论

$Y_2O_3:Tb$  纳米晶激发谱中 $4f5d$  跃迁吸收对应激发峰(带)的谱线形状随样品粒径变化存在较大的差异,原因在于 $Tb^{3+}$  离子存在于两种差别较大的局部环境中——近表面的低结晶度环境和颗粒内部的高结晶度环境。 $Tb^{3+}$  离子的 $4f5d$  跃迁在两种环境中对应的吸收峰位置不同(分别为235 nm和273 nm、303 nm),当样品粒径发生变化时处于两种环境中的 $Tb^{3+}$  离子比例随之变化,造成相应吸收对

应的激发峰(带)强度发生变化,从而改变了激发谱的谱线形状。利用  $Tb^{3+}$  离子的  $4f5d$  跃迁对环境的敏感性,可以用  $Tb^{3+}$  离子作为研究纳米材料内部结构特性的探针,同时还有可能利用纳米材料的特殊性质改变某些发光中心的最佳激发波长,这对纳米发光材料的实际应用具有一定的现实意义。

$Y_2O_3:Tb$  晶体粉末中( $^5D_3, ^7F_6$ )  $\rightarrow$  ( $^5D_4, ^7F_0$ ) 能量传递类型为受纳米限域效应影响很大的电偶极-电偶极相互作用。由它引起的  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$  (423 nm) 发光浓度猝灭在纳米材料中出现在更高浓度范围,猝灭浓度达到  $X=0.005$ , 高于体材料中的  $X=0.002$ 。引起  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (543 nm) 发光浓度猝灭的能量传递的类型是在不同  $Tb^{3+}$  离子  $^5D_4$  能级之间进行的交换相互所用,此类型的能量传递受纳米限域效应影响较小。利用纳米限域效应对长程相互作用类型(如电偶极-电偶极相互作用)的能量传递有较大抑制作用的特点,可以提高某些材料体系中发光中心的猝灭浓度,这对制备高效纳米发光材料时的选材将有一定的指导意义。

### 参 考 文 献

- Liu Chunxu, Zhang Jiahua, Lü Shaozhe *et al.*. Judd-Ofelt parameters determined experimentally for nanoparticles  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(11): 3945~3949 (in Chinese)  
刘春旭,张家骅,吕少哲等. 纳米  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  中 Judd-Ofelt 参数的实验确定[J]. 物理学报, 2004, **53**(11): 3945~3949
- Peng Hongshang, Song Hongwei, Cheng Bongjiu *et al.*. Temperature dependence of luminescence spectra and dynamics of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  [J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, **51**(12): 2875~2880 (in Chinese)  
彭洪尚,宋宏伟,陈宝玖等. 变温下  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  纳米晶的荧光光谱和动力学过程[J]. 物理学报, 2002, **51**(12): 2875~2880
- R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong *et al.*. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of  $ZnS$  [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**(3): 416~419
- R. N. Bhargava. Doped nanocrystalline materials-physics and

- applications[J]. *J. Lumin.*, 1996, **70**(1~6): 85~94
- Mingli Jia, Jiahua Zhang, Shaozhe Lü *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**: 193~196
  - Hongwei Song, Baojiu Chen, Hongshang Peng *et al.*. Light-induced change of charge transfer band in nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(1): 1776~1778
  - M. Bredol, S. Gutzov, Th. Jüstel. Highly efficient energy transfer from Ge-related defects to  $Tb^{3+}$  ions in sol-gel-derived glasses [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2003, **321**(3): 225~230
  - Weiyi Jia, Yanyun Wang, Felix Fernandez *et al.*. Photoluminescence of  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}:Y_2O_3$  nanoclusters embedded in  $SiO_2$  sol-gel glasses [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2001, **16**(1~2): 55~58
  - Xia Li, Hong Liu, Jiyang Wang *et al.*. Solvothermal synthesis and luminescent properties of YAG:Tb nano-sized phosphors [J]. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2005, **66**(1): 201~205
  - S. Chatterjee, Virendra Shanker, Harish Chander. Thermoluminescence of Tb doped  $Gd_2O_2S$  phosphor [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **80**(3): 719~724
  - L. van Pieterse, M. F. Reid, G. W. Burdick *et al.*.  $4f^n - 4f^{n-1}5d$  transitions of the heavy lanthanides; Experiment and theory [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**(4): 045114-1~045114-13
  - Jiwei Wang, Hongwei Song, Baojuan Sun *et al.*. Light-induced luminescent enhancement and structural change in cubic nanocrystalline  $Y_2O_3:Tb$  [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **379**(5~6): 507~511
  - Huang Shihua, You Fangtian.  $4f^{n-1}5d$  configuration of rare earth ions in solids [J]. *J. the Chinese Rare Earth Society*, 2002, **20**(6): 515~520 (in Chinese)  
黄世华,由芳田. 固体中稀土离子的  $4f^{n-1}5d$  组态 [J]. 中国稀土学报, 2002, **20**(6): 515~520
  - L. van Pieterse, M. F. Reid, A. Meijerink. Reappearance of fine structure as a probe of lifetime broadening mechanisms in the  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  excitation spectra of  $Tb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , and  $Tm^{3+}$  in  $CaF_2$  and  $LiYF_4$  [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**(6): 067405-1~067405-4
  - Li Dan, Lü Saozhe, Wang Haiyu *et al.*. Concentration quenching of  $Tb^{3+}$  emissions in  $Y_2O_2S$  nanocrystals [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2001, **22**(3): 227~231 (in Chinese)  
李丹,吕少哲,王海宇等.  $Y_2O_2S$  纳米晶中  $Tb^{3+}$  发光的浓度猝灭 [J]. 发光学报, 2001, **22**(3): 227~231
  - Ou-Yang Fangping, Tang Bo. Study on energy transfer of  $Y_2O_2S:Tb$  nanocrystals [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, **32**(7): 522~525 (in Chinese)  
欧阳芳平,唐波.  $Y_2O_2S:Tb$  纳米晶的能量传递过程的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, **32**(7): 522~525