

尺寸效应对 Er^{3+} 掺杂纳米 Y_2O_3 的发光特性的影响^{*}

肖思国^{1)†} 阳效良^{1)‡} 丁建文^{1)‡} 颜晓红³⁾

1) 湘潭大学材料与光电物理学院, 纳米物理与稀土发光研究所, 湘潭 411105)

2) 低维材料及其应用教育部重点实验室, 湘潭 411105)

3) 南京航空航天大学理学院, 南京 210016)

(2007 年 12 月 30 日收到, 2008 年 6 月 26 日收到修改稿)

采用燃烧法制备了不同尺寸的 Er^{3+} 掺杂 Y_2O_3 粉体材料, 研究了尺寸效应对 Er^{3+} 掺杂纳米 Y_2O_3 材料发光特性的影响. 光声光谱显示, 对于不同晶粒尺寸的样品, Er^{3+} 离子光声峰位置几乎保持不变. 这表明小尺寸效应对稀土离子能级位置影响很小. 对 488 nm 激光激发下的发射谱的分析发现, 随着样品颗粒尺寸的减小, $4\text{S}_{3/2}$ 能级和 $2\text{H}_{11/2}$ 能级向基态发射的强度比减小. 分析认为属于超敏跃迁的 $2\text{H}_{11/2}$ 能级向基态的荧光发射随粒子尺寸的减小而相对增强. 对 518 nm 激发下 554 nm 的荧光衰减曲线的测试和分析发现, 处于 $4\text{S}_{3/2}$ 激发态的 Er^{3+} 离子对之间的上转换能量传递概率随粒子尺寸的减小而增加.

关键词: Er^{3+} 离子, 纳米, 发光, 能量传递

PACC: 0765, 4270C, 3250

1. 引言

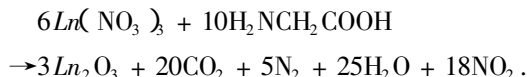
纳米发光材料是指颗粒尺寸在 1—100 nm 的发光材料, 它包括纯的和掺杂离子的纳米半导体复合发光材料和具有分立发光中心的掺杂稀土或过渡金属离子的纳米化合物发光材料. 近年来稀土掺杂的纳米化合物材料的发光特性正越来越得到人们的重视. 研究表明, 纳米化合物中的稀土离子的光吸收与激发、激发态寿命、发光效率、浓度猝灭等性质都与体材有着显著的不同^[1-4], 显示出奇特的发光性能. 这些性能为寻找具有新颖荧光特性的发光材料开辟了一个全新的领域.

Y_2O_3 由于具有良好的化学和光化学稳定性、高的熔点、易于实现稀土离子掺杂等优点, 早已作为发光基质材料而广泛应用于荧光粉、电致发光器件、X 射线激发发光材料等领域. 随着纳米发光材料研究的深入开展, 对 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 掺杂的 Y_2O_3 纳米材料的发光特性的研究成为掺杂型纳米化合物发光材料研究的热点^[1-3]. 然而, 在作为发光材料激活中心的各种稀土离子中, Er^{3+} 离子具有独特的优势. 掺 Er^{3+} 光

纤激光器的输出波长对应光通信主要窗口 1.5 μm , 是目前应用最广泛和技术最成熟的光纤激光器; Er^{3+} 还是一种广泛使用的上转换激活离子. 本文采用燃烧法制备 Er^{3+} 掺杂浓度为 8% 的 Y_2O_3 粉体材料, 通过不同温度下退火, 得到不同尺寸的超微材料, 并系统地研究了尺寸效应对 Er^{3+} 离子发光特性的影响.

2. 材料的制备与形貌、结构表征

将纯度为 99.99% 的 Y_2O_3 、 Er_2O_3 用硝酸溶解, 得到 0.2 mol/L 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 溶液. 再将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 按 92:8 配制成混合液. 然后将混合液与 0.2 mol/L 的甘氨酸混合, Y^{3+} 和 Er^{3+} 离子与甘氨酸分子之比为 1:1. 之后将硝酸盐与甘氨酸的混合液用较大容积的坩埚盛装后加热, 液体蒸干后发生剧烈燃烧, 其反应式为



其中 Ln 为 Y 或 Er. 所得到的产物为略带红色的絮状固体. 将燃烧得到的产品在不同温度下进行退火

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10674113), 新世纪优秀人才基金(批准号:NCET-06-0707), 湖南省自然科学基金(批准号:06JJ50006), 湖南省教育厅项目(批准号:07B073, 06A071)资助的课题.

[†] E-mail: xiaosiguo@xtu.edu.cn

处理,制成样品.退火温度和时间见下表 1,表中同时对样品进行了标记.采用 LEO-1525 型场发射扫描电镜,观测燃烧法制备 Er^{3+} 掺杂 Y_2O_3 纳米粉体的形貌.图 1 为不同退火条件下获得的样品的扫描电镜图(SEM).SEM 显示,在较低温度煅烧后,样品的结构松散,成蜂窝状的团聚体,未能形成明显的晶粒.当在高于 900°C 烧结后,可以观测到相互连接的晶粒.晶粒成不规则的球形或椭圆形,可直接读出其尺寸.从图 1 中可以看出,随着退火温度的升高,样品

的颗粒越来越大,并且团聚减轻.显然,退火后体系发生了类似高温固相反应的反应,相邻的颗粒之间的晶界消失,熔为一体,使小尺寸的纳米颗粒长大,退火温度越高,颗粒越大.

表 1 样品的退火工艺

样品标号	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5
退火温度/ $^\circ\text{C}$	500	650	800	900	1100
退火时间/h	1	3	3	3	3

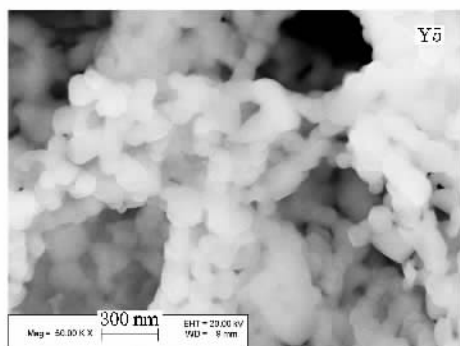
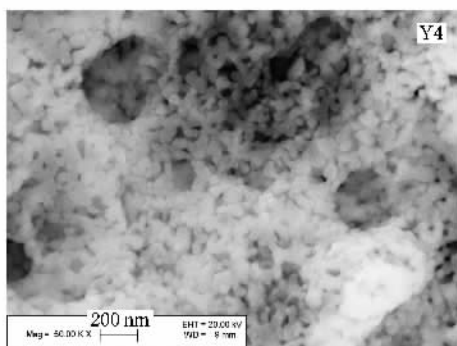
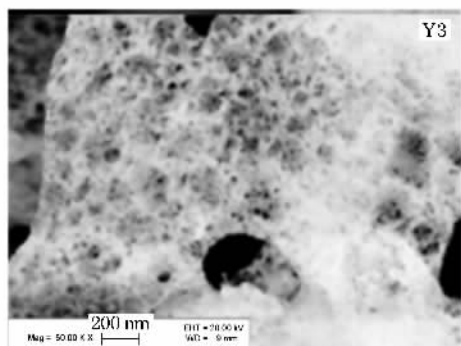
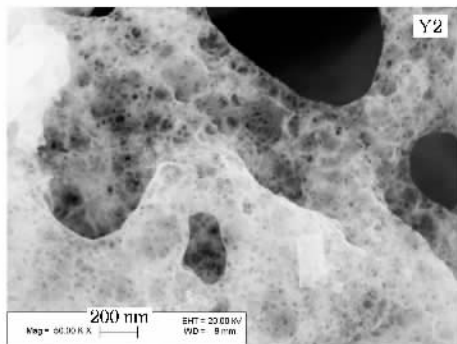
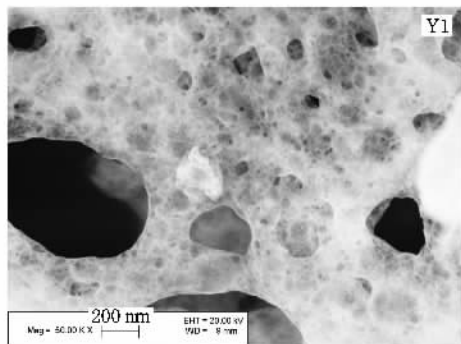


图 1 不同退火条件下得到的样品的扫描电镜图

为了确定 Er^{3+} 掺杂 Y_2O_3 纳米粉体的物相结构和获得低温煅烧样品的颗粒尺寸,采用 Dmax-IIA 型 X 射线衍射仪测试了样品的 X 射线衍射谱.图 2 为不同煅烧温度下获得的 XRD 谱.与标准的 JCPDS 卡

比对,不同退火温度下所得样品均具有立方结构,空间群为 $1a3$.从图中可以看出,随着煅烧温度的升高,衍射峰逐渐增强,半峰宽逐渐变窄,显示随着煅烧温度的升高,晶粒尺寸增加,结晶更加完整.

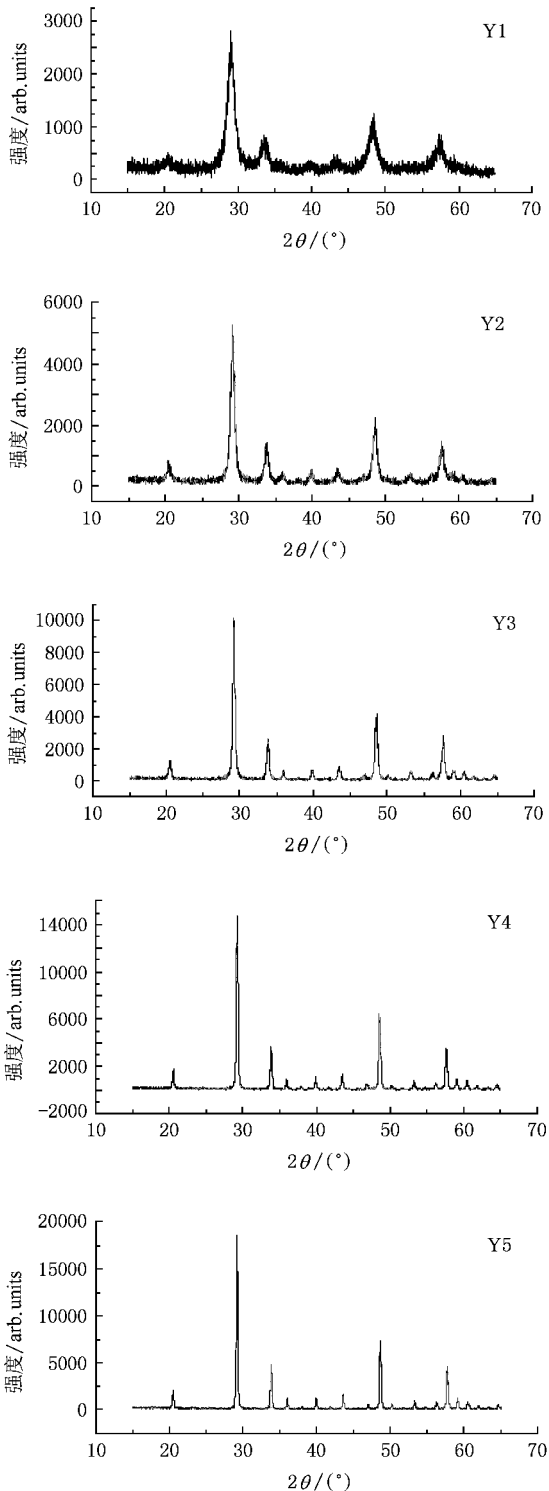


图2 不同退火条件下得到的样品的X射线衍射图

通常根据 Scherrer 公式可计算小晶粒尺寸^[5].考虑到用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸时在晶粒较大的情况下偏差往往较大,我们对所制备的样品尺寸的估算采用扫描电镜与 X 射线分析相结合的方法,即晶粒较大时采用扫描电镜直接读取,而扫描电镜无

法分辨时采用根据 Scherrer 公式计算.所估算的不同退火温度下样品的尺寸见表 2.

表2 不同温度退火所制备的样品尺寸

样品	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5
样品尺寸/nm	7	13	21	50	120
确认方法	XRD	XRD	XRD	SEM	SEM

3. 光谱分析与讨论

3.1. Er^{3+} 掺杂 Y_2O_3 纳米材料的光声光谱特性

采用南京大学声学所研制的光声光谱仪对样品做了光声光谱测试.光声光谱反映的是无辐射跃迁的信号,光声峰位对应着样品的吸收峰位.图 3 为不同尺寸样品的归一化光声光谱图.其中较强的光声峰位分别位于 374 nm、487 nm、520 nm 和 662 nm 位置,与 Er^{3+} 离子的 $^4G_{11/2}$ 、 $^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 对应.仔细观察发现,对于不同晶粒尺寸的样品,光声峰位置几乎保持不变.稀土 Er^{3+} 离子的 4f 电子受到 5s5p 电子壳层的有效屏蔽,4f 组态的能级位置受环境变化影响很小,以至于在所测的样品中,未观测到由于粒径改变而使 Er^{3+} 离子的 4f 跃迁吸收峰有明显的位移.

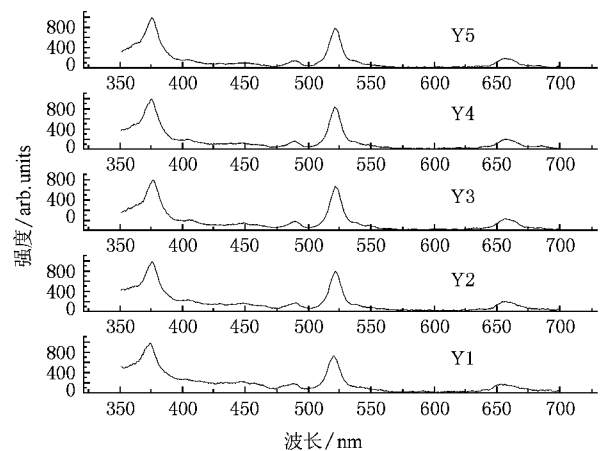


图3 不同尺寸样品的归一化光声光谱

3.2. Er^{3+} 掺杂 Y_2O_3 纳米材料的发射光谱特性分析

关于 4f 组态的能级位置受粒径改变影响很少的事实还可以进一步从 Er^{3+} 离子的发射谱的精细结构得到证实.我们对不同粒径的样品在 488nm 激光激发下对应着 Er^{3+} 离子 $^2H_{11/2}$ 、 $^4S_{3/2}$ 能级的荧光发射的精细光谱做了测量.所用仪器为 R-500 分光光

度计.测试结果见图 4.从图 4 中可以看出,随着样品颗粒尺寸减小, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ 能级向基态发射荧光带的各个精细峰的位置均未发生改变,不过荧光强度却随着颗粒尺寸减小迅速下降.这就表明,虽然颗粒尺寸的减小不会导致 Er^{3+} 离子 4f 组态能级位置的移动,但荧光发射强度受到颗粒尺寸的影响十分明显.

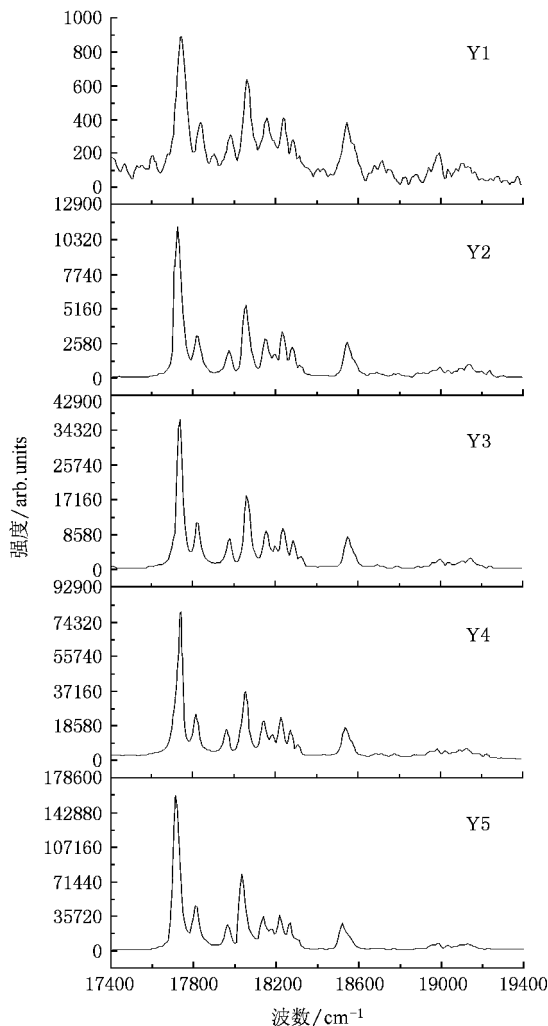


图 4 不同颗粒尺寸的样品在 488nm 激光激发下的发射谱

纳米材料荧光特性的变化可归于小尺寸粒子的表面效应.表 3 给出了不同尺寸粒子的表体比(表面层原子数与总原子数之比),随着粒子尺寸减小,更多的稀土离子分布在表层.而当材料的颗粒尺寸减小时,晶格畸变、表面不饱和键和表面吸附对发光特性的影响就会凸显出来. Igarashi 等^[6]曾报道 Eu^{3+} 掺杂的 Y_2O_3 纳米晶的晶格畸变是微米晶的 7 倍, Qi 等^[7]研究 Eu^{3+} 掺杂的 Y_2O_3 纳米材料时,发现随着粒子尺寸的减小, $\text{Y}^{3+}(\text{Eu}^{3+})$ 的阴离子平均配位数

和阴阳离子间的平均距离都增加.

Tessari 等^[8]和 Polizzi 等^[9]利用 Nd^{3+} 离子 ${}^4F_{3/2}$ 能级到 ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{13/2}$ 和 ${}^4I_{11/2}$ 能级跃迁的荧光分支比与 J-O 强度参量比值 Ω_4/Ω_6 之间的对应关系来研究纳米材料中发光中心局域环境相对于体材料的变化.他们发现, Nd^{3+} 离子掺杂的纳米 Y_2O_3 和 Lu_2O_3 的 Ω_4/Ω_6 值都相对于它们各自的体材料发生增加,从而证明了 Nd^{3+} 掺杂的纳米 Y_2O_3 和 Lu_2O_3 不同于其对应体材料的辐射跃迁特性.关于辐射跃迁特性方面,Boyer 等^[10]的研究方法则更为直接.他们利用了 Eu^{3+} 离子 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的荧光辐射的电偶极和磁偶极跃迁特性的差异,直接计算出了 Eu^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 的纳米材料和体材的 J-O 强度参量的变化特点,发现在 50 nm 的 Lu_2O_3 纳米材料中 Eu^{3+} 离子的 J-O 强度参量 Ω_2 和 Ω_4 都比其在对应体材料明显增大.

表 3 不同尺寸粒子的表体比(设表层厚度为 1 nm)

样品	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5
粒子尺寸/nm	7	13	21	50	120
表体比	0.64	0.39	0.26	0.12	0.05

显然,当粒子尺寸足够小时,晶格畸变和表面吸附等因素很可能导致位于表层的掺杂稀土离子所处局域环境的对称性下降,从而利于跃迁振子强度的增加.关于无辐射跃迁特性方面,一些研究结果认为,小尺寸粒子表面吸附 CO_3^{2-} 和 OH^- 离子,由于这些吸附的离子根团参加无辐射过程,导致了无辐射跃迁概率增加.因此,综合来看,随着材料粒子尺寸的减小,无辐射跃迁和辐射跃迁概率都倾向于增大.无辐射跃迁和辐射跃迁概率都随着材料粒子尺寸的减小而增大的特点也符合无辐射跃迁和辐射跃迁之间的所谓平行性关系^[11].平行性关系指出,无辐射跃迁与辐射跃迁是按同一方向变化的,即如果环境导致稀土离子的辐射跃迁概率增加,那么无辐射跃迁概率也会增加,反之亦然.有人曾推导出无辐射跃迁概率的指数前因子 W_0 与相关能级的辐射跃迁概率 W_r 之间满足如下关系^[11]:

$$W_0 \approx 40 \frac{c^3}{M_l \Delta E} W_r, \quad (1)$$

式中 c 是光速, M_l 为稀土离子周围一个配位离子的质量, ΔE 为相关能级间的能量差.(1)式反应着这样一个事实,尽管辐射跃迁和无辐射跃迁概率因环境的变化会按照同一方向变化,但两者变化的幅度

却不尽相同,变化幅度的差异则取决于发光中心的配位环境.我们的实验结果表明随着粒子尺寸的减小,发光强度明显下降.其他大量的研究也都表明,纳米材料的发光强度与其相对应的体材相比都发生下降.依据上面的分析,可以认为,随着粒子尺寸的下降,位于粒子表层的发光中心的无辐射跃迁概率比辐射跃迁概率增加得更大,从而导致发光量子效率下降,发光强度降低.

我们注意到,从光声光谱和发射谱的测试结果来看, Er^{3+} 离子 $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ 能级位置基本上不随样品颗粒尺寸的变化而改变,也就是可以认为 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级差 ΔE 对于不同颗粒尺寸的样品为固定值. Er^{3+} 离子的 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级间的间隔很小,考虑到热布居过程比荧光发射过程要快得多,可以认为在辐射过程中这两个能级间的粒子数布居仍满足玻尔兹曼关系^[12].考虑到上述特点,我们可以利用 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级的辐射跃迁强度来分析尺寸效应对 Er^{3+} 掺杂 Y_2O_3 发光特性的影响.设 $^2H_{11/2}$ 能级向基态的辐射跃迁强度为 I_1 , $^4S_{3/2}$ 能级向基态的辐射跃迁强度为 I_2 ,则

$$I_2/I_1 = \frac{c_2(\nu)g_2A_2h\nu_2}{c_1(\nu)g_1A_1h\nu_1} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2)$$

$c_2(\nu)$ 和 $c_1(\nu)$ 表示测量系统对 $^4S_{3/2}$ 能级和 $^2H_{11/2}$ 能级向基态辐射荧光的频率响应度, g_2 和 g_1 为 $^4S_{3/2}$ 能级和 $^2H_{11/2}$ 能级的重态数, A_2 和 A_1 为 $^4S_{3/2}$ 能级和 $^2H_{11/2}$ 能级向基态的自发辐射跃迁概率, ν_2 和 ν_1 为 $^4S_{3/2}$ 能级和 $^2H_{11/2}$ 能级向基态辐射荧光的频率. ΔE 为 $^2H_{11/2}$ 能级和 $^4S_{3/2}$ 能级间的间隔, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度.自发辐射跃迁系数可以写为^[13]

$$A = \frac{64\pi^4\nu^3e^2}{3h(2J+1)c^3} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |4f^n(\gamma SL) \times J \| U^{(\lambda)} \| 4f^n(\gamma' S' L') J' |^2. \quad (3)$$

由于 $^4S_{3/2}$ 能级和 $^2H_{11/2}$ 能级位置很接近,可以忽略折射率差异对它们辐射跃迁概率的影响,所有样品都是在室温下进行的, T 可以看做常量.相关跃迁的约化矩阵元可以从文献中查得^[13].于是

$$I_2/I_1 = \mu \frac{0.2285\Omega_6}{0.7056\Omega_2 + 0.4109\Omega_4 + 0.0870\Omega_6}. \quad (4)$$

这里 μ 为常数.依据文献[14],可以清晰地看图4中的波数大于 18400 cm^{-1} 的荧光峰归于 $^2H_{11/2}$ 能级向基

态的辐射,小于 18400 cm^{-1} 的荧光峰归于 $^4S_{3/2}$ 能级向基态的辐射.测试中以荧光带的积分面积表示荧光强度, $^4S_{3/2}$ 能级和 $^2H_{11/2}$ 能级向基态发射的积分面积比 r 可表示为

$$r \propto I_2/I_1 = \frac{0.2285}{0.7056\Omega_2/\Omega_6 + 0.4109\Omega_4/\Omega_6 + 0.0870} = \frac{0.2285}{\xi + 0.0870}, \quad (5)$$

这里 $\xi = \frac{(0.7056\Omega_2 + 0.4109\Omega_4)}{\Omega_6}$.图5给出了 r 值随样品颗粒尺寸的变化.从图5中可以看出,随着样品颗粒尺寸的减少, $^4S_{3/2}$ 能级和 $^2H_{11/2}$ 能级向基态发射的积分面积比减小,当粒子尺寸从 120 nm 减小到 7 nm 时,积分面积比从 3.84 减小到 2.56 .相应地,随着粒子尺寸的减小, ξ 值增大,而 ξ 值的变化就反应着辐射跃迁特性的变化,即J-O强度参量的变化.

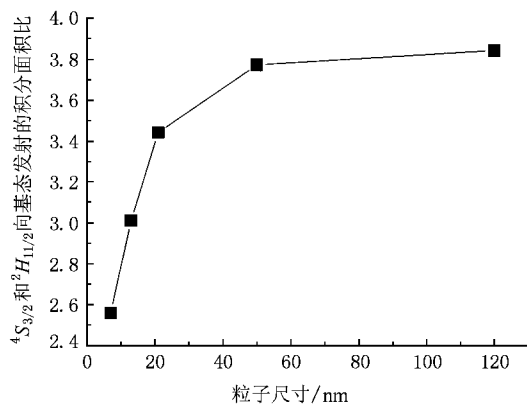


图5 $^4S_{3/2}$ 能级和 $^2H_{11/2}$ 能级向基态发射的积分面积比随粒子尺寸的变化

依据前面的分析,随着粒子尺寸的减小,辐射跃迁概率增加.但从 $S_{3/2}$ 能级和 $^2H_{11/2}$ 能级向基态发射的积分面积比随粒子尺寸减小而减少的事实来看,不同跃迁的辐射概率随粒子尺寸的减小而增加的程度也是不一样的.属于超敏跃迁的 $^2H_{11/2}$ 能级与基态的荧光发射概率随粒子尺寸的减小而增加程度要大于 $^4S_{3/2}$ 能级向基态的发射.辐射跃迁概率的大小取决于J-O强度参量 Ω_2 , Ω_4 和 Ω_6 .我们知道,对于超敏跃迁,强度参量 Ω_2 对周围环境具有特殊的敏感性^[15].当 Er^{3+} 离子所处的对称性略有下降时, Ω_2 值可以获得很大的增加.因此,随着粒子尺寸的减小, ξ 值增大的原因很可能是 Ω_2 增加幅度比 Ω_6 增加幅度要大造成的.

3.3. Er³⁺ 掺杂 Y₂O₃ 纳米材料的荧光衰减特性及能量传递分析

小尺寸效应影响稀土离子间能量传递概率是多样而复杂的,其中包括有利于能量传递的因素,也包括不利于能量的因素.概括起来有四个方面.

首先,对于电偶极-偶极相互作用的共振能量传递概率 P 与相关能级间的跃迁矩阵元之间有如下关系^[16]:

$$P \propto \left[\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} |J_a| U^{\lambda} |J_a'|^2 \right] \left[\sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} |J_b| U^{\lambda} |J_b'|^2 \right], \quad (6)$$

因此,当粒子尺寸减小,强度参量 Ω_{λ} 改变将导致共振能量传递概率的改变.

其次,小尺寸效应对稀土离子局域场将产生影响.介质局域场对发光中心的影响反应在折射率因子上.Meltzer 等^[17]引入了所谓有效折射率来描述尺寸效应对纳米介质折射率的影响.有效折射率 n_{eff} 可以写为

$$n_{\text{eff}} = \chi n_{\text{Y}_2\text{O}_3} + (1 - \chi) n_{\text{air}}, \quad (7)$$

$n_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 1.79$, $n_{\text{air}} = 1$, 分别为 Y₂O₃ 和空气的折射率, χ 为填充因子,表示 Y₂O₃ 所占据空间的比例.对于电偶极-电偶极、电偶极-电四极相互作用,能量传递概率 P 与折射率 n 之间满足

$$P \propto \left[\frac{(n^2 + 2)}{3n} \right]^4. \quad (8)$$

当粒子尺寸小于与之作用的光波长时(8)式中的折射率就需要用有效折射率替换了.随着粒子尺寸减小,填充因子减小,有效折射率降低,能量传递概率也就减小.

另外,纳米颗粒中低频声子的缺失和声子态密度减少,对发生在稀土离子能级间小能量失配的声子辅助能量传递过程会产生影响.按照 Tamura 等^[18]的模型,球形粒子的晶格振动模式满足如下方程:

$$\begin{aligned} & 2 \left\{ \eta^2 + (l-1)(l+2) \left[\eta \frac{j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} - (l+1) \right] \right\} \\ & \times \xi \frac{j_{l+1}(\xi)}{j_l(\xi)} - \frac{1}{2} \eta^4 \\ & + [\eta^2 - 2(l-1)(l+2)] \\ & \times \eta \frac{j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} + (l-1)(2l+1) \eta^2 \\ & = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{d}{d\eta} \left(\frac{j_l(\eta)}{\eta} \right) = 0. \quad (10)$$

这里 $\xi = \omega R/v_l$, $\eta = \omega R/v_t$, ω 为声子频率, R 为纳米粒子半径, j_l 为第 l 阶 Bessel 函数, v_l 和 v_t 分别为纵波和横波声速.依据方程(9)和(10),可以模拟计算出声子态密度. Chen 等^[19]的模拟计算结果表明,随着粒子尺寸减小,低频模式声子态密度显著减小.并且在低频侧还存在一个截止频率 ν_{min} , 低于该频率的声子模式完全消失.按照上述关于纳米粒子声子态特性的描述,对于部分发生在两离子的 Stark 子能级间的小能量失配的声子辅助能量传递来说,由于缺少声子能量补偿,本来在体材料中可以发生而在纳米材料中将变得不可能了.因此,纳米颗粒中低频声子的缺失和低频声子态的减少,对发生在稀土离子间小能量失配的声子辅助能量传递过程会产生抑制作用.

最后,对于小尺寸的粒子,由于比表面积的增加,表面吸附作用增强.已经证明,氧化物纳米粒子表面很容易吸附 CO₃²⁻ 和 OH⁻ 离子^[20],这些吸附的离子基团都具有很高的振动能量.例如,OH⁻ 的伸缩振动和弯曲振动能量大约分别为 3444 cm⁻¹ 和 1640 cm⁻¹^[21].对于非共振能量传递而言,其产生的重要条件是基质能提供合适的声子能量以补偿这种传递过程中的能量失配.由于上述高能振子的存在,可以使得一些本来不容易发生的大能量失配的声子辅助能量传递变得容易起来.因此可见预见,纳米粒子的表面吸附作用很有可能导致大能量失配的声子辅助能量传递的概率增加.

从上面的分析可以看出,当粒子尺寸减小时,多种效应将综合影响稀土离子间的能量传递.一些效应将导致能量传递概率的增加,而另一些效应将不利于能量传递过程的进行.纳米效应对于能量传递的总的的影响取决于各种因素之间的竞争,纳米效应对于不同稀土离子的能量传递的影响也不一样,实际状况需要设计实验方案来确定.我们试图通过分析处于⁴S_{3/2} 激发态的 Er³⁺ 离子对之间的能量传递几率来获得纳米粒子的尺寸效应对能量传递过程的影响.为此,测试了不同尺寸样品 Er³⁺ 离子⁴S_{3/2} 能级的荧光衰减曲线.

测试了不同尺寸样品中 Er³⁺ 离子⁴S_{3/2} 能级的荧光衰减曲线时所采用的仪器为 FLS920 荧光光谱仪,监测波长为 554 nm.激发光源采用纳秒氢灯,激发波长为 518 nm.图 6 为不同尺寸样品的荧光衰减曲

线.对于 7 nm 的样品,由于强度太弱而无法检测.从图中可以粗略地看出,颗粒尺寸不同的样品,其衰减曲线也呈现出差异.相对而言,颗粒尺寸较大的样品,其衰减过程先慢后快,而对于颗粒尺寸较小的样品,则是先快后慢.

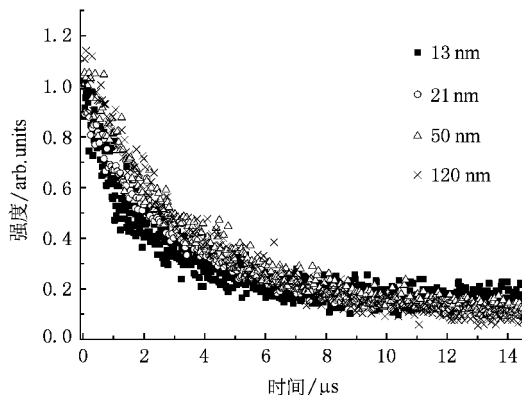


图 6 Er^{3+} 离子 $4S_{3/2}$ 能级的荧光衰减曲线

$4S_{3/2}$ 能级粒子数衰减机理如图 7 所示,当基态 Er^{3+} 离子吸收了 518 nm 波长的光子能量后,跃迁到 $2H_{11/2}$ 的能级,之后又弛豫到 $4S_{3/2}$ 能级.此时它可能向下能级发生辐射跃迁而发光,考虑这种情况, $4S_{3/2}$ 能级上电子数减少速率 $dN/dt = -AN$ (A 为自发辐射跃迁概率, N 为处于 $4S_{3/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子数).或者 $4S_{3/2}$ 能级上电子无辐射弛豫到下一能级,放出热量.由这种方式产生的 $4S_{3/2}$ 能级上电子减小速率 $dN/dt = -\omega N$ (ω 为无辐射弛豫概率).同时, $4S_{3/2}$ 与 $4I_{9/2}$ 之间和 $4I_{13/2}$ 与 $4I_{15/2}$ 能量差相等,因此可以发生交叉能量传递,这种情况下 $4S_{3/2}$ 能级上电子数减少速率为 $dN/dt = -\alpha NN_0$ (α 为能量传递概率, N_0 为基态的电子,小功率激发下可以当作常数).此外,一个 $4S_{3/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子将能量传递给另一个处于 $4S_{3/2}$ 能级上的 Er^{3+} 离子,产生上转换能量传递,结果一个上升到高能级,一个下降到低能级.考虑这种情况,对应的 $4S_{3/2}$ 能级上电子减少速率为 $dN/dt = -bN^2$ (b 为合作上转换能量传递概率).

考虑上述各种的衰减方式, $4S_{3/2}$ 能级上粒子数衰减可表示为

$$\frac{dN}{dt} = -(A + \alpha N_0 + \omega)N - bN^2, \quad (11)$$

令 $\tau = 1/(A + \alpha N_0 + \omega)$, (11) 式可以写为

$$\frac{dN}{dt} = N/\tau - bN^2, \quad (12)$$

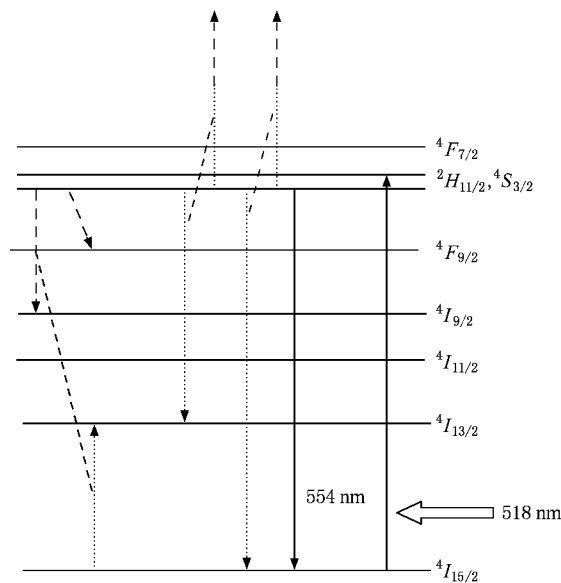


图 7 Er^{3+} 离子 $4S_{3/2}$ 能级的粒子数衰减机理

令 $t = 0$ 时, $N = 1$, (12) 式的解为

$$N = \frac{e^{-t/\tau}}{1 + b\tau(1 - e^{-t/\tau})}. \quad (13)$$

通过对荧光衰减曲线的拟合,可以得到不同颗粒尺寸样品处于 $4S_{3/2}$ 激发态的 Er^{3+} 离子对之间的合作上转换能量传递概率 b 值.上转换能量传递概率随粒子尺寸的变化如图 8 所示.从图 8 中可以看出,随着粒子尺寸的减小,处于 $4S_{3/2}$ 激发态的 Er^{3+} 离子对之间合作上转换能量传递概率增加.

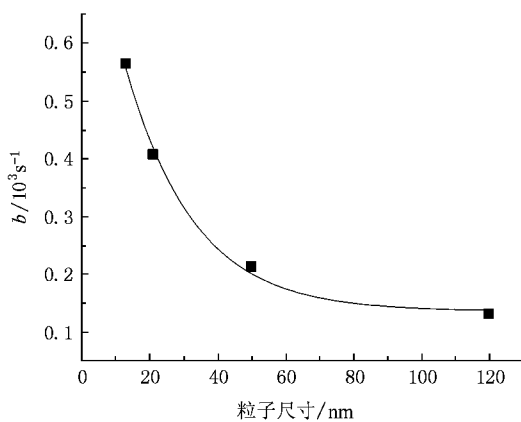


图 8 合作上转换能量传递概率随颗粒尺寸的变化关系

4. 结 论

制备了不同粒子尺寸的 Er^{3+} 高掺杂的 Y_2O_3 样

品,测试了不同尺寸样品的光声光谱、发射谱和瞬态光谱.系统地分析和讨论了尺寸效应对辐射跃迁、无辐射跃迁概率和能量传递过程的影响.分析认为,尽管 Er^{3+} 离子 4f 组态的能级位置受尺寸效应的影响

很小,但 Er^{3+} 离子的辐射跃迁、无辐射跃迁概率和能量传递过程却随着粒子尺寸减小而发生了明显的变化.

-
- [1] Goldburt E T , Kulkarni B , Bhargava R N , Taylor J , Liberab M 1997 *J. Lumin.* **72-74** 190
- [2] Peng H S , Song H W , Chen B J , Lu S Z 2003 *Chem. Phys. Lett.* **370** 485
- [3] Zhang W W , Xu M , Zhang W P , Yin M , Qi Z M , Xia S D , Claudine C 2003 *Chem. Phys. Lett.* **376** 318
- [4] Bhargava R N , Gallagher D , Hong X , Nurmikko A 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 416
- [5] Patra A , Friend C S , Kapoor R , Prasad P N 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1909
- [6] Igarashi T , Ihara M , Kusunoki T , Ohno K , Isobe T , Senna M 2000 *App. Phys. Lett.* **76** 1549
- [7] Qi Z M , Shi C S , Zhang W W , Zhang W P , Hu T D 2002 *App. Phys. Lett.* **81** 2857
- [8] Tessari G , Bettinelli M , Speghini A , Ajò D , Pozza G , Depero L E , Allieri B , Sangaletti L 1999 *Appl. Sur. Sci.* **144-145** 686
- [9] Polizzi S , Bucella S , Speghini A , Vetrone F , Naccache R , Boyer J C , Capobianco J A 2004 *Chem. Mater.* **16** 1330
- [10] Boyer J C , Vetrone F , Capobianco J A , Speghini A , Bettinelli M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 20137
- [11] Schuurmans M F H , Van Dijk J M F 1984 *Physica B* **123** 131
- [12] Shinn M D , Sibley W A , Drexhage M G , Brown R N 1983 *Phys. Rev. B* **27** 6635
- [13] Weber M J 1967 *Phys. Rev.* **157** 262
- [14] Kisliuk P , Krupke W F , Gruber J B 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 3606
- [15] Guillot-Noel O , Bellamy B , Viana B , Gourier D 1999 *Phys. Rev. B* **66** 1668
- [16] Auzel F 2004 *Chem. Rev.* **104** 139
- [17] Meltzer R S , Feofilov S P , Tissue B , Yuan H B 1999 *Phys. Rev. B* **60** R14012
- [18] Tamura A , Higeta K , Ichinokawa T 1982 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **15** 4975
- [19] Chen X Y , Zhuang H Z , Liu G K , Li S , Niedbala R S 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5559
- [20] Capobianco J A , Vetrone F , D'Alesio T , Tessari G , Speghini A , Bettinelli M 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 3203
- [21] Bartholomew R F , Butler B L , Hoover H L , Wu C K 1980 *J. Am. Ceram. Soc.* **63** 481

Size dependent luminescence properties of Er^{3+} doped nano-crystalline Y_2O_3 *

Xiao Si-Guo^{1,2)†} Yang Xiao-Liang^{1,2)} Ding Jian-Wen^{1,2)} Yan Xiao-Hong³⁾

1) *Institute for Nanophysics and Rare-earth luminescence & Faculty of Materials and Photoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*

2) *Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology (Xiangtan University), Ministry of Education, Xiangtan 411105, China*

3) *College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China*

(Received 30 December 2007 ; revised manuscript received 26 June 2008)

Abstract

Er^{3+} doped Y_2O_3 nano-crystals with different size are prepared using combustion method. Size effect on luminescence properties of Er^{3+} doped Y_2O_3 nano crystals are investigated. No shift of the absorption peak in the photo-acoustic spectra is observed with the decrease of the Y_2O_3 particle size, indicating that the size induced energy shifts of the rare-earth levels are negligible. However, the emission spectra under 488 nm excitation indicate that the ratio of the intensity of $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition to that of $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ decreases with the decrease of the particle size. It is believed that the rate of hypersensitive transition of $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ increases with the decrease of the particle size more quickly than that of transition of $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. The time dependence of the 554 nm luminescence decay excited by 518 nm reveals that the rate of up-converted energy transfer occurring between two Er^{3+} ions in $^4\text{S}_{3/2}$ state increases with the decrease of the particle size.

Keywords : Er^{3+} ion, nano luminescence, energy transfer

PACC : 0765, 4270C, 3250

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674113), the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-06-0707), the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 06JJ50006), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (Grant Nos. 07B073 and 06A071).

† Corresponding author. E-mail : xiaosiguo@xtu.edu.cn