

$Y_2O_3:Eu$ 纳米晶中能量传递相互作用的研究*

李 丹¹⁾²⁾ 吕少哲¹⁾²⁾ 陈宝玖¹⁾²⁾ 王海宇¹⁾²⁾³⁾ 唐 波¹⁾ 张家骅¹⁾²⁾ 侯尚公²⁾ 黄世华¹⁾²⁾

¹⁾中国科学院激发态物理开放实验室,长春 130021)

²⁾中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,长春 130021)

³⁾北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室,北京 100871)

(2000 年 10 月 10 日收到,2000 年 12 月 4 日收到修改稿)

通过浓度猝灭曲线确定了引起 Y_2O_3 纳米晶中 Eu^{3+} 发光浓度猝灭的是交换相互作用. 测量了两种颗粒尺寸下 Eu^{3+} 的 $^5D_0-^7F_2$ 跃迁发光衰减曲线随掺杂浓度的变化, 利用交换相互作用的理论衰减曲线对实验衰减曲线进行拟合, 计算 Eu^{3+} 离子的交换相互作用能量传递的效率, 分析了 Y_2O_3 纳米晶中 Eu^{3+} 离子的能量传递效率和数值计算的理论能量传递效率的不同.

关键词: 能量传递, $Y_2O_3:Eu$ 纳米晶, 发光衰减

PACC: 7125W, 7865M, 7360H

1 引 言

由于纳米稀土发光材料在信息显示技术方面有重大和潜在的应用前景, 对纳米稀土材料发光的性质的研究受到人们的广泛重视. 我们近期的工作表明 Eu^{3+} 离子掺杂的纳米氧化物材料具有比体材料高的猝灭浓度, 分析了其中原因. 纳米晶与体材料相比, 体猝灭中心的数目很少, 对发光起猝灭作用的主要是表面猝灭中心. 根据我们对立方 Y_2O_3 纳米晶中 C_{3i} 和 C_2 两种格位的 Eu 离子之间的能量传递的研究^[1], 相邻格位的 $(C_{3i} - C_2)Eu^{3+}$ 离子之间的能量传递速率比孤立的两种格位的 Eu^{3+} 离子之间的能量传递速率快很多, 只有当 Eu^{3+} 的掺杂浓度提高, 使 Eu^{3+} 处于相邻格位的概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 $Y_2O_3:Eu$ 与体材料相比有更高的猝灭浓度. 作为该研究工作的继续, 本文研究了纳米 Y_2O_3 中引起 Eu^{3+} 的 $^5D_0-^7F_2$ 跃迁发射浓度猝灭的相互作用. 和这种交换相互作用引起的能量传递的效率.

2 实 验

实验中样品采用燃烧法合成^[2]. 实验中发光衰

减曲线的测量是利用 Nd:YAG 激光器的四倍频 266 nm 的激光激发, 接收系统为 SPEX1403 双光栅光谱仪、光电倍增管、boxcar 取样积分器及计算机进行控制和数据处理.

3 结果和讨论

图 1 是 $Y_2O_3:Eu$ 纳米微晶 X 射线衍射谱. 根据 X 射线衍射峰的半宽度, 利用谢乐公式可计算出颗粒的尺寸为 5 nm 和 30 nm. 这与利用透射电镜 TEM 照片的结果一致.

表 1 是测量颗粒尺寸分别为 5 nm 和 30 nm, Eu^{3+} 的掺杂浓度不同的两个系列的 $Y_2O_3:Eu$ 纳米晶中 Eu^{3+} 的 $^5D_0-^7F_2$ 跃迁的荧光寿命. 由表 1 可以看出, 5 nm 和 30 nm 的 $Y_2O_3:Eu$ 纳米晶中 Eu^{3+} 的 $^5D_0-^7F_2$ 跃迁的荧光寿命与体材料(1.7 ms)相比都明显缩短. 在相同掺杂浓度下, 颗粒越小的纳米晶发光寿命越短. 在较低的掺杂浓度下, 寿命变化不大, 只有当掺杂浓度超过某一值时, Eu^{3+} 的发光寿命明显变短. 由表 1, 5 nm 纳米晶中 Eu 的浓度低于 15% 时, 寿命大约为 0.77 ms, 超过 15% 后, Eu^{3+} 的寿命明显变短. 对于 30 nm 的纳米晶中 Eu^{3+} 的寿命开始明显变短的掺杂浓度值为 20%.

* 国家重点基础研究发展项目(批准号: G1998061309)资助的课题.

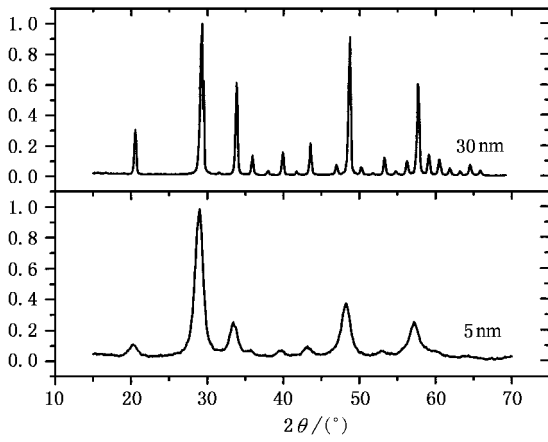


图 1 Y₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶的 X 射线衍射谱

表 1 Y₂O₃:Eu 纳米晶中不同掺杂浓度时 Eu³⁺ 的 ⁵D₀—⁷F₂ 跃迁的荧光寿命(纳米晶平均粒径分别为 5 nm 和 30 nm)

wt%	5 nm	30 nm
1	0.77 ms	0.93 ms
5	0.78 ms	0.94 ms
10	0.74 ms	0.90 ms
15	0.76 ms	0.91 ms
20	0.51 ms	0.90 ms
40	0.40 ms	0.40 ms
50	-	0.27 ms

图 2 是粒径为 30 nm 的 Y₂O₃:Eu 纳米晶的浓度猝灭曲线以 log(I/c) 和 log(c) 作图, c 是掺杂浓度, I 是发光强度. 通过分析浓度猝灭曲线可以确定引起 Eu³⁺ 离子浓度猝灭的相互作用的类型. 根据发光强度与掺杂浓度的关系^[3]由 (1) 式给出

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

其中

$$a' = cI(1 - d/s) [X_0(1 + A)\gamma]^{1/s}, \quad (2)$$

式中 γ 是敏化剂的固有跃迁概率, s 是电多极指数, d 是样品的维数, 这里取 3, A 和 X_0 是常数.

可以看出当利用 log(I/c) 和 log(c) 作图时, 曲线的斜率为 $s/3$, 根据斜率可以确定电多极相互作用的指数 s . $s = 6, 8, 10$ 时引起浓度猝灭的分别为电偶极-电偶极、电偶极-电四级、电四级-电四级相互作用. 对于交换相互作用斜率为 1, 即 $s = 3$. 图 2 是粒径为 30 nm 的 Y₂O₃:Eu 微晶的 Eu³⁺ 离子 log(I/c) 与浓度 c 的关系曲线. 我们用直线拟合图中浓度较大的实验点, 得到曲线的斜率是 1.1, s 大约为 3, 可以确定在纳米 Y₂O₃ 微晶中引起 Eu³⁺ 发光浓度猝灭的是交换相互作用.

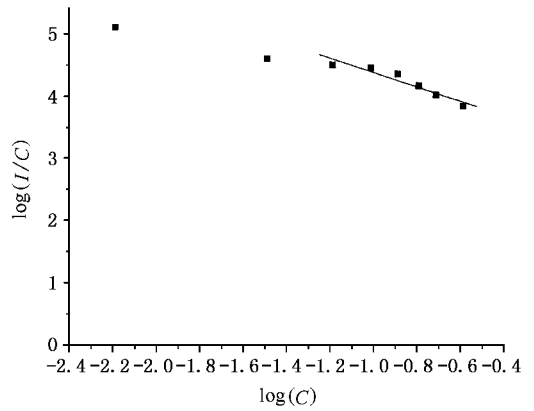


图 2 粒径为 30 nm 的 Y₂O₃:Eu 纳米晶中 Eu³⁺ 离子 ⁵D₀—⁷F₂ 发光的 log(I/c) 和 Eu³⁺ 浓度的关系

我们测量了颗粒尺寸相同, Eu 浓度不同时的发光衰减曲线. 图 3 是 5 nm 的 Y₂O₃ 纳米晶中 Eu 的浓度从 0.7% 增长到 28% 时的发光衰减曲线, 可以看出发光衰减曲线在较低的 Eu 浓度下变化不明显, 当掺杂浓度较高时, 发光衰减曲线明显变为非指数, 并且随掺杂浓度进一步提高, 发光寿命明显变短, 非指数也更明显. 图 4 是颗粒尺寸为 30 nm 的微晶中, 发光衰减曲线与 Eu³⁺ 掺杂浓度的关系, 也可以清楚地看到随 Eu 离子浓度提高, 发光寿命变短, 衰减曲线由指数到非指数的变化.

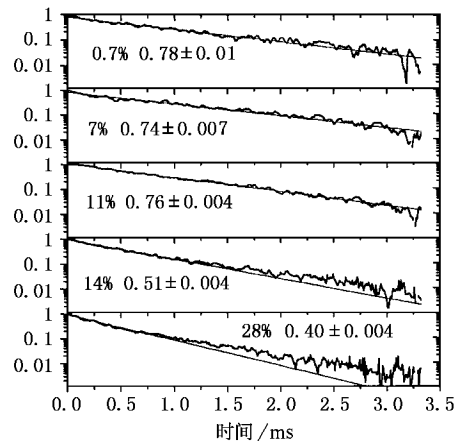


图 3 平均粒径为 5 nm 的 Y₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶中, Eu³⁺ 的 ⁵D₀—⁷F₂ 跃迁发光衰减曲线随掺杂浓度的变化

从图 3 和图 4 可以看出纳米颗粒尺寸相同但发光中心的掺杂浓度不同时发光衰减曲线的变化. 发光寿命随掺杂浓度增大而变短, 这说明在较高掺杂浓度时 Eu³⁺ 离子之间的能量传递将加速通过表面的能量猝灭. 图 3 和图 4 中 Eu 离子浓度为摩尔浓

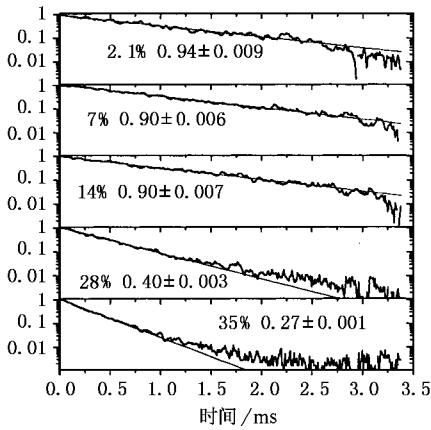


图4 平均粒径为30 nm的Y₂O₃:Eu³⁺纳米晶中,Eu³⁺的⁵D₀-⁷F₂跃迁发光衰减曲线随Eu³⁺掺杂浓度的变化

度.

Inokuti 和 Hirayama^[4]研究了由交换相互作用引起的能量传递过程,当敏化剂离子之间发生交换相互作用,这时衰减曲线可用下式表达:

$$K(t) = K(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \gamma^{-3} \frac{c}{c_0} \times g \left(\frac{e^{\gamma t}}{\tau_0} \right) \right] \quad (3)$$

式中 c 是受主的浓度, c_0 是临界传递浓度, $\gamma = 2R_0/L$.

$g(z)$ 的函数通过下式定义:

$$g(z) = -z \int_0^1 \exp(-zy) (\ln y)^3 dy. \quad (4)$$

对 $g(z)$ 进行数值计算,将被积函数进行 Taylor 展开,逐项进行积分,得到

$$g(z) = 6z \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-z)^m}{m(m+1)^4}, \quad (5)$$

当 $z(z > 0)$ 的值足够大时, $g(z)$ 可以简单表示成

$$g(z) = (\ln z)^3 + h_1 (\ln z)^2 + h_2 (\ln z) + h_3 + 0 [e^{-z} (\ln z)^3 z^{-2}], \quad (6)$$

式中 $h_1 = -3\Gamma'(1) = 1.73$, $h_2 = 3\Gamma''(1) = 5.93$, $h_3 = -\Gamma'''(1) = 5.44$.

由(3)(4)和(6)式得到交换相互作用的衰减曲线表达式为

$$K(t) = K(0) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - \gamma^{-3} \frac{c}{c_0} \left[\left(\ln \left(\frac{e^{\gamma t}}{\tau_0} \right) \right)^3 + 1.73 \left(\ln \left(\frac{e^{\gamma t}}{\tau_0} \right) \right)^2 + 5.93 \ln \left(\frac{e^{\gamma t}}{\tau_0} \right) + 5.44 \right] \right\}. \quad (7)$$

将(5)式进一步简写为

$$K(t) = p_1 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - p_2 \left[\left(\ln(p_3 t) \right)^3 + 1.73 \left(\ln(p_3 t) \right)^2 + 5.93 \ln(p_3 t) + 5.44 \right] \right\}. \quad (8)$$

利用(8)式对5 nm和30 nm的Y₂O₃:Eu纳米晶的发光衰减曲线进行拟合,拟合结果如图5和图6所示.由图5可以看到对于5 nm的Y₂O₃:Eu的发光衰减曲线理论和实验符合得很好,根据拟合的参数 p_1 , p_2 和 p_3 可以确定 γ 值为4.5和 c_0 值为0.41.而图6中30 nm的Y₂O₃:Eu的发光衰减曲线理论和实验基本符合,但实验曲线比理论曲线衰减得更快.

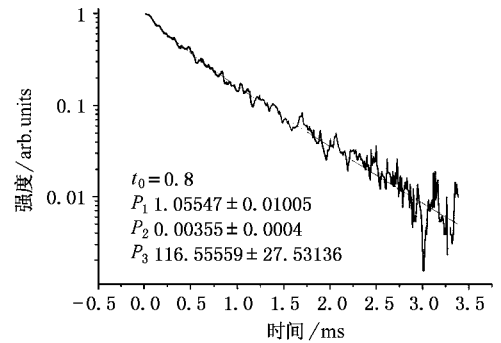


图5 5 nm的Y₂O₃:Eu纳米晶中Eu的浓度为14%时的衰减曲线

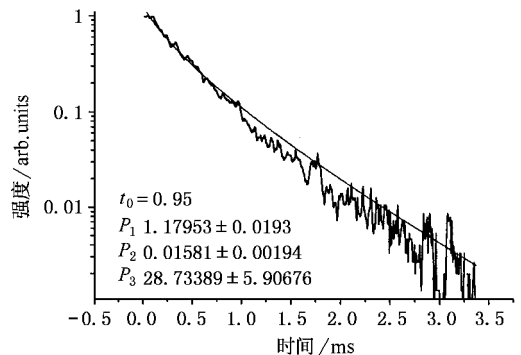


图6 30 nm的Y₂O₃:Eu纳米晶Eu的浓度为28%时的衰减曲线

下面利用发光衰减曲线分别计算5 nm和30 nm的Y₂O₃纳米晶中Eu³⁺离子的能量传递效率.

能量传递的效率的公式为

$$\eta = 1 - \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} K(t) dt, \quad (9)$$

式中 $K(t)$ 是按初始时刻的 $K(0)$ 的强度归一化的衰

减曲线. τ_0 是敏化剂的指数衰减寿命. 根据实验测得的不同浓度时的衰减曲线, 利用(9)式计算不同 Eu 掺杂浓度时的能量传递效率. 图 7 和图 8 中的方形实点是根据发光衰减曲线得到 Eu 离子的能量传递效率.

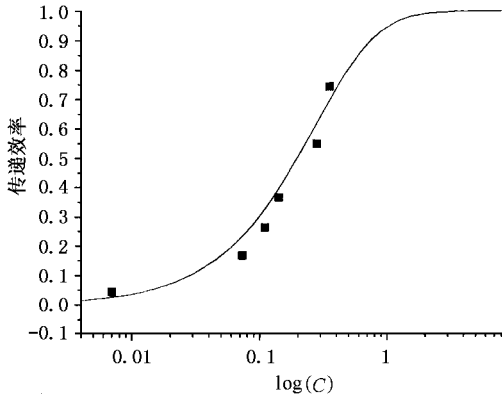


图 7 5 nm 的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 纳米晶的能量传递效率与 Eu 离子浓度的关系

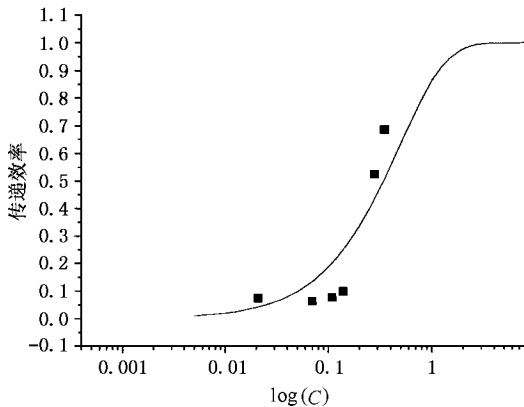


图 8 30 nm 的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 纳米晶的能量传递效率与 Eu 离子浓度的关系

将(3)和(4)式代入(9)式, 通过数值计算的方法得到交叉弛豫能量传递效率与浓度的关系. 图 7 和

图 8 中的实线是我们通过数值计算得到的交叉弛豫能量传递效率曲线. 图 7 中的理论拟合曲线是 γ 取 4.5 临界浓度 c_0 取 0.4 时通过数值计算得到的, 可以看到在实验点的浓度范围内, 理论和实验基本符合. c_0 值计算出的临界距离 R_0 大约为 0.36 nm. 图 8 中的理论曲线是 γ 取 3.3 临界浓度为 0.5 时计算得到的, 计算出的临界传递距离 $R_0 = 0.334$ nm. 此时实验值和理论值的偏差比较大, 在浓度较低时, 实验得到的能量传递效率要小于理论计算的能量传递效率, 而在高掺杂浓度时, 实验上得到的能量传递效率大于理论计算的能量传递效率, 分析其中原因是我们在计算理论能量传递效率时没有考虑纳米晶中体猝灭中心少和表面猝灭中心在能量传递中起的作用. 在 Y_2O_3 纳米晶中在较低 Eu 离子掺杂浓度时, 与体材料不同的是由于纳米晶中体猝灭中心很少, 由交换相互作用引起的浓度猝灭不明显, 能量传递效率的变化也不明显, 所以比理论的能量传递效率低. 而在高掺杂浓度时, 由于表面猝灭中心的影响将加速交换相互作用的能量传递速率, 使能量传递的效率高于理论值.

2 结 论

由于表面猝灭中心的作用, 颗粒尺寸减小, 发光寿命缩短. 同一平均颗粒尺寸下, 随 Eu 离子浓度提高, 发光寿命变短, 衰减曲线由指数变化为非指数. 在高掺杂浓度时, Eu 离子之间的能量传递将加速通过表面的能量猝灭. 证明了引起 Y_2O_3 纳米晶中 Eu 离子发光浓度猝灭是交换相互作用引起的. 利用 $I-H$ 能量传递理论对实验衰减曲线进行拟合, 得到理论和实验一致的结果. 计算了 Y_2O_3 纳米晶中 Eu 离子的交换相互作用能量传递的效率.

- [1] Shao-zhe Lu, Dan Li, Shi-hua Huang, Submitted to Acta Optica Sinica.
- [2] Ye Tao, Gui-wen Zhao, Wei-ping Zhang, Shang-da Xia, Materials Research Bulletin 32(1997) 501.

- [3] Shi-hua Huang, Li-ren Lou, Chinese Journal of Luminescence, 11(1990), 1.
- [4] M. Inokuti, F. Hirayama, J. Chem. Phys. 43(1965), 1978.

STUDY OF ENERGY-TRANSFER INTERACTIONS BETWEEN Eu³⁺ IONS IN Y₂O₃ NANOCRYSTALS^{*}

LI DAN^{1,2)} LU SHAO-ZHE^{1,2)} CHEN BAO-JIU^{1,2)} WANG HAI-YU^{1,2,3)} TANG BO¹⁾
ZHANG JIA-HUA^{1,2)} HOU SHANG-GONG²⁾ HUANG SHI-HUA^{1,2)}

¹⁾ *Laboratory of Excited State Process, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China*

²⁾ *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China*

³⁾ *State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871, China*

(Received 10 October 2000 ; revised manuscript received 4 December 2000)

ABSTRACT

The exchange interaction is considered to play the dominant role in the quenching of ⁵D₀—⁷F₂ emission of Eu³⁺ in Y₂O₃ nanocrystals. Luminescence decay curves of ⁵D₀—⁷F₂ of Eu³⁺ in two sizes of nanocrystals were measured. We fit the luminescence decay curve by the Inokuti-Hirayama theory. The efficiencies of energy transfer of exchange interaction were calculated. The difference between theoretical and experimental curves of efficiency was analyzed.

Keywords : energy transfer , Y₂O₃ :Eu nanocrystals , luminescence decay

PACC : 7125W , 7865M , 7360H

^{*} Project supported by the State Key Program of Basic Research of China(Grant No. G1998061309).