

# $Y_2O_3 :Er^{3+}$ 纳米晶 anti-Stokes 发光性质的研究\*

王 新<sup>1)</sup> 单桂晔<sup>2)</sup> 安利民<sup>3)</sup> 朝克夫<sup>1)</sup> 曾庆辉<sup>1)</sup> 陈宝玖<sup>1)</sup> 孔祥贵<sup>1)</sup>†

<sup>1)</sup>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)

<sup>2)</sup>吉林大学化学系, 长春 130023)

<sup>3)</sup>东北师范大学物理系, 长春 130024)

(2003 年 8 月 29 日收到, 2003 年 10 月 24 日收到修改稿)

采用均相沉积法制备了不同  $Er^{3+}$  离子浓度掺杂的  $Y_2O_3$  纳米晶, 应用 XRD, SEM 和 PL 光谱对该体系材料进行了表征. 在  $Y_2O_3 :Er^{3+}$  纳米材料体系中, 观察和研究了 Stokes 及 anti-Stokes PL 谱强度与  $Er^{3+}$  离子摩尔浓度变化的关系, 当  $Er^{3+}$  离子浓度为 2.0mol% 时, anti-Stokes PL 强度最强. 粉末 XRD 和 SEM 照片分别表明, 制备的  $Y_2O_3 :Er^{3+}$  纳米材料具有立方相结构, 且粒径分布均匀. 实验结果证明, anti-Stokes PL 来自于这个体系中的双光子吸收过程.

关键词: 氧化钇纳米晶, anti-Stokes PL, 双光子吸收

PACC: 7125W, 7840, 7855

## 1. 引 言

稀土掺杂的氧化钇作为一种很常见的荧光粉被广泛应用在彩色显示器、发光二极管、激光材料和阴极射线管等. 20 年来,  $Y_2O_3 :Eu^{3+}$  和  $Tb^{3+}$  的荧光粉受到了人们的极大关注, 并且得到了长足的发展. 随着纳米科学技术的快速发展, Bhargava R. N. 和 Tissue B. 分别观察到  $Y_2O_3 :Tb^{3+}$  和  $Y_2O_3 :Eu^{3+}$  纳米晶随着尺寸的减小表现出了不同于体材料的光学性质<sup>[1]</sup>, 特别是荧光寿命的增加<sup>[2]</sup>, 给这些材料的研究带来了新的生机. 同时, 由于氧化钇的声子能量很低(约  $370cm^{-1}$ ),  $Eu^{3+}$ <sup>[3,4]</sup>,  $Er^{3+}$ <sup>[1,5,6]</sup>,  $Tm^{3+}$ <sup>[5]</sup>,  $Nd^{3+}$ <sup>[7]</sup>,  $Ho^{3+}$ <sup>[2]</sup> 等多种三价稀土离子掺入氧化钇中表现不同的下转换和上转换荧光特性, 为光电器件、激光器、红外探测器等提供了优质的材料.

稀土元素中三价  $Er^{3+}$  离子是一种很重要的发光中心, 由于 4f 电子受屏蔽作用, 电子与晶场之间相互作用为弱耦合效应, 因此, 光学性质受晶场的影响较小. 此外, 4f 电子能级结构提供了丰富的长寿命过渡能级, 能够被红光或近红外光抽运的电子所布居.  $Er^{3+}$  离子不管掺杂在氟化物或氧化物玻璃<sup>[8]</sup> 中还是在晶体材料中, 其发光性质都得到了深入广泛

的研究, 但是随着纳米时代的到来和纳米技术的发展,  $Er^{3+}$  离子在纳米材料中的发光性质近年来又重新激发起人们极大的研究兴趣, 特别是  $Er^{3+}$  离子的上转换发光机理的研究已有许多报道, 诸如  $Y_2O_3 :Er^{3+}$ <sup>[1,5,6]</sup>,  $Lu_2O_3 :Er^{3+}$ <sup>[10]</sup>,  $La_2(MoO_4)_3 :Yb^{3+}, Er^{3+}$ <sup>[11]</sup> 等.

本文采用均相沉积法<sup>[6]</sup> 制备了一系列掺入不同摩尔浓度  $Er^{3+}$  离子的氧化钇纳米晶材料, 研究了这一系列  $Y_2O_3 :Er^{3+}$  纳米晶在 Ar 离子激光(488nm) 激发下的 Stokes 和 anti-Stokes 光谱特性以及该体系发光的一些新机理.

## 2. 实 验

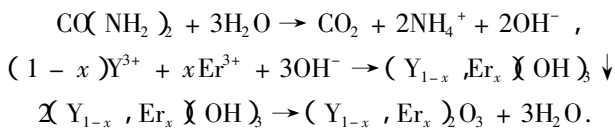
### 2.1. 样品的制备

$Y_2O_3 :Er^{3+}$  纳米晶的制备采用均相沉积的方法, 合成了  $Er^{3+}$  离子掺杂浓度分别为 0.1mol% ( $Y_{1.998}Er_{0.002}O_3$ ), 0.2mol% ( $Y_{1.996}Er_{0.004}O_3$ ), 0.5mol% ( $Y_{1.99}Er_{0.01}O_3$ ), 1mol% ( $Y_{1.98}Er_{0.02}O_3$ ), 2mol% ( $Y_{1.96}Er_{0.04}O_3$ ), 5mol% ( $Y_{1.9}Er_{0.1}O_3$ ), 10mol% ( $Y_{1.8}Er_{0.2}O_3$ ) 的氧化钇纳米晶材料. 首先, 用硝酸(分析纯)溶解氧化钇

\* 中国科学院重大基金(批准号 2002CD713802)和国家“863”计划(批准号 2002AA302203)资助的课题.

† E-mail: xgkong14@sohu.com

配制浓度为 57.87g/l 的  $Y(NO_3)_3$  溶液 200ml 并且控制溶液的 pH 值为 3 移取 25ml 的  $Y(NO_3)_3$  溶液, 分别按上面的  $Er^{3+}$  摩尔浓度配比加入相应质量的硝酸铒晶体, 同时加入 0.5g 的 EDTA( 乙二胺四乙酸钠) 和 15g 的尿素, 然后加入 500ml 的去离子水, 加热使其沸腾, 当出现浑浊时立刻取下, 在室温条件下 24h 后离心( 离心速度 3000r/min ), 用去离子水冲洗后, 然后用无水乙醇洗涤数次, 得到沉淀物放在 60℃ 真空箱中烘干, 24h 后置于 980℃ 高温下焙烧 2h 后得到  $Y_2O_3 :Er^{3+}$  纳米晶. 上述过程可由下面的反应化学方程式<sup>[4]</sup>来描述:



## 2.2. 样品的表征

样品的 x 射线衍射(XRD)谱由日本理光电机公司的 0/max-RA 型旋转 Cu 靶 12kW 的 x 射线衍射仪来测得; 利用北京科学仪器厂 KyKy-1000B 型扫描电子显微镜获得样品的 SEM 照片; 采用法国 Jobin-Yvon 公司 LABRAM-UV 紫外优化微区拉曼光谱仪表征样品的 Stokes PL 谱和 anti-Stokes PL 谱, 照射在样品的光斑直径达 200 $\mu$ m, 微区采用的激发源是 Spectra-Physics Laser 公司生产的 164 型 Ar 离子激光器(488nm).

## 3. 结果和分析

### 3.1. 形貌表征

图 1 给出了  $Y_2O_3 :Er^{3+}$  纳米晶材料的 XRD 谱. 通过 XRD 谱可以判定样品的结晶性以及晶型, 从 XRD 谱分析可知, 制备的  $Y_2O_3 :Er^{3+}$  纳米晶与立方相氧化钇的标准卡片符合相当好, 因此, 可判定所制样品属于立方相结构, 如图 1 所示.

为了辨别  $Y_2O_3 :Er^{3+}$  纳米晶的形状、颗粒的平滑性及均一性, 图 2 给出了样品的 SEM 照片. 从 SEM 照片中可以很清晰的辨别出颗粒呈现圆球形, 而且粒径大小分布均匀, 颗粒之间的分界线也明晰可辨. 由于扫描电镜的分辨率的局限性, 依据标尺估计纳米颗粒的尺寸分布在 80—90nm 范围内. 因此, 均相沉积法是一种方便、简易、可行的纳米材料合成方法.

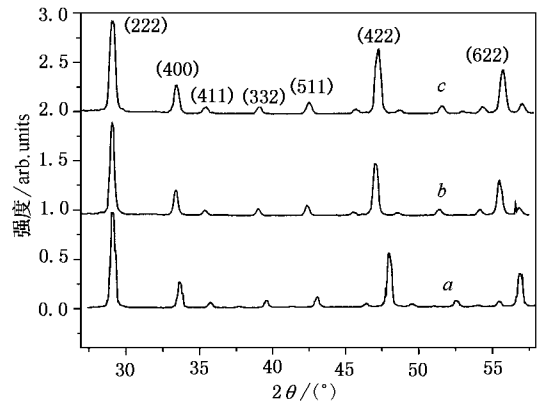


图 1 XRD 谱( a)bulk, ( b) 1.0mol%  $Er^{3+} :Y_2O_3$ , ( c) 5.0mol%  $Er^{3+} :Y_2O_3$

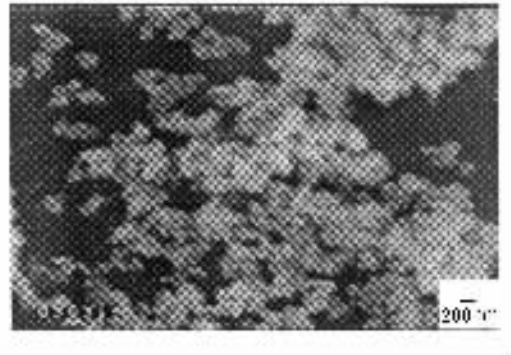


图 2  $Y_2O_3 :Er^{3+}$  (2.0mol%) 纳米晶的 SEM 照片

### 3.2. 发光性质

$Y_2O_3 :Er^{3+}$  纳米晶在 488nm 激光线激发下, 不同摩尔浓度  $Er^{3+}$  离子掺杂的氧化钇纳米晶表现出了不同的光学性质, 如图 3 所示, 在 500—700nm 波段范围内出现了两个发射带, 其中绿光 525nm, 550nm 的锐线发射分别对应于  $Er^{3+}$  离子的  $^2H_{11/2}$  和  $^4S_{3/2}$  向基态  $^4I_{15/2}$  能级的跃迁. 红光 660nm 的发射带对应于  $^4F_{9/2}$  向  $^4I_{15/2}$  能级的跃迁. 从 Stokes 光谱中可以观察到  $Er^{3+}$  离子浓度的变化没有引起发光中心发射峰位的移动, 说明发光中心的晶场不受掺杂浓度的影响<sup>[9]</sup>. 当  $Er^{3+}$  离子浓度从 0.1mol% 上升到 2.0mol% 时, 绿光的发射呈现有规律的变化, 发射强度逐渐增强并且达到最大值; 当  $Er^{3+}$  离子的浓度继续增加时, 绿光的发射强度开始下降; 然而, 红光发射强度随掺杂浓度上升却一直在增加. 低浓度时, 红光的发射强度很弱, 绿光与红光发射的积分强度<sup>[17]</sup>之比  $(I(G)/I(R))$  大于 10 (如表 1) 随着掺杂浓度升高这

个比值渐渐降低,当浓度达到 5.0mol% 时,绿光与红光发射的积分强度之比接近 1,当  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度增加为 10.0mol% 时,红光的积分强度反而比绿光大,实验结果表明在 488nm 激光线激发下,绿光和红光的发射受掺杂浓度的影响,随着  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的增加,离子之间的相互作用增强,绿光出现浓度淬灭,而红光呈现荧光增强.从  $\text{Er}^{3+}$  离子的能级图中可以看出,处于  $^4\text{F}_{7/2}$  能级的  $\text{Er}^{3+}$  离子很快就非辐射弛豫到非常靠近它的下能级  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$ ,所以绿光发射受  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度的影响大于红光,因此,绿光发射很容易发生浓度淬灭.相反,由于  $^4\text{F}_{9/2}$  和  $^4\text{F}_{7/2}$  能级之间的能量差达到  $5700\text{ cm}^{-1}$ ,红光发射在较高浓度的  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂条件下,其强度仍然在增加.

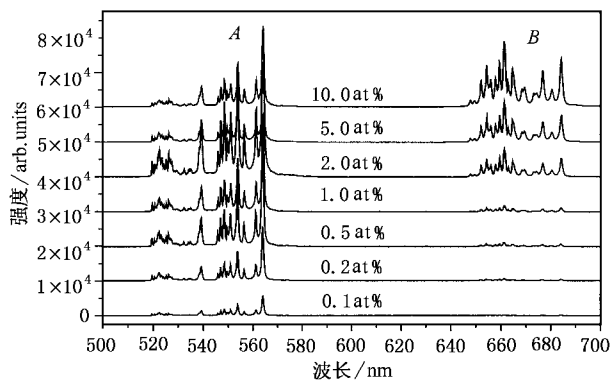


图 3 室温下,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  在 488nm 激光线激发下的 Stokes 光谱 (A)  $\lambda^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , (B)  $\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$

表 1 对应于掺杂不同  $\text{Er}^{3+}$  离子摩尔浓度的氧化钇 Stokes 光谱中绿光和红光的积分强度及它们比值

$\text{Er}^{3+}$ (mol%)	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10
$\lambda(G)$	27213.61	72484.89	126003.20	132241.17	285349.13	107951.69	111353.23
$\lambda(R)$	2104.48	4735.21	13447.86	15663.40	69465.96	104418.44	188055.16
$\lambda(G)/\lambda(R)$	12.93	15.31	9.37	8.44	4.11	1.03	0.59

我们观察到了 488nm 激光线激发  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  纳米晶的 anti-Stokes 光谱,在 370—450nm 波段内出现了两个很明显的发射带分别是 379—392nm 和 400—420nm,我们分析认为前一个发射带来自于  $\text{Er}^{3+}$  离子的  $^4\text{G}_{9/2}$  向  $^4\text{I}_{11/2}$  能级跃迁,而对于 400—420nm 发射带 404nm 和 408nm 峰发射分别归功于  $^2\text{P}_{3/2}$  向  $^4\text{I}_{13/2}$  能级跃迁及  $^2\text{H}_{9/2}$  向  $^4\text{I}_{15/2}$  能级的跃迁. anti-Stokes 光谱强度也受掺杂浓度影响,对于 379—392nm 发射带来说,在低浓度时,发射强度较弱,随着浓度的升高其发射强度增强,浓度为 2.0mol% 时发射强度达到最大值,随着浓度继续增加发射强度反而减弱,但浓度为 5.0mol% 和 10.0mol% 时发射强度仍然大于 0.1mol% 的样品,如图 4 所示;对于 400—420nm 这个发射带,当  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度值达到 2.0mol% 时,404nm 的发射强度达到最大值,当浓度为 5.0mol% 和 10.0mol% 时,404nm 峰相对于 408nm 峰强度变弱,但是 408nm 峰的相对强度仍然是最强,这说明它们对应不同的能级跃迁过程.

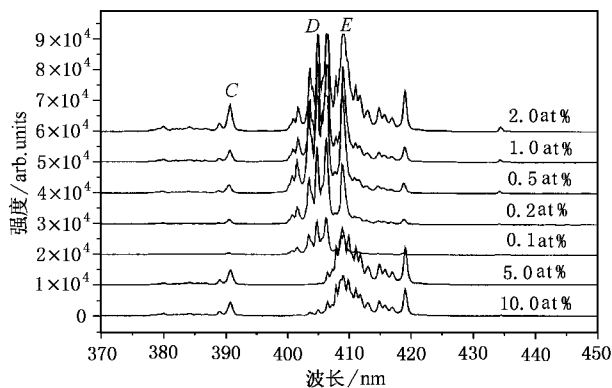


图 4 室温下,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  在 488nm 激光线激发下的 anti-Stokes 光谱 (C)  $\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ , (D)  $\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  和 (E)  $\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$

为了选择最优化的氧化钇掺杂浓度,于是采用不同  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂浓度来研究浓度与发射强度的关系.图 5 表明了 anti-Stokes 两发射带的荧光强度随  $\text{Er}^{3+}$  离子摩尔浓度变化的规律,结果发现对于 379—392nm 和 400—420nm 发射带,强度随着掺杂浓度的增加而增强,当浓度达到 2.0mol% 时,荧光强度达到

饱和,浓度继续增加容易发生交叉弛豫而引起浓度淬灭.另外,  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度从 0.5mol% 向 2.0mol% 变化时,379—392nm 发射带的荧光强度上升很快,而 400—420nm 发射带的荧光强度变化不明显.图 5 表明  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度为 2.0mol% 时,anti-Stokes 光谱中两发射带相对强度达到最大值.对照 Stokes 光谱,绿光发射相对强度达到最大时,  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂浓度也为 2.0mol%,所以,在 488nm 激光线激发下,氧化钇掺  $\text{Er}^{3+}$  离子的光学性质最优化的掺杂浓度为 2.0mol%.

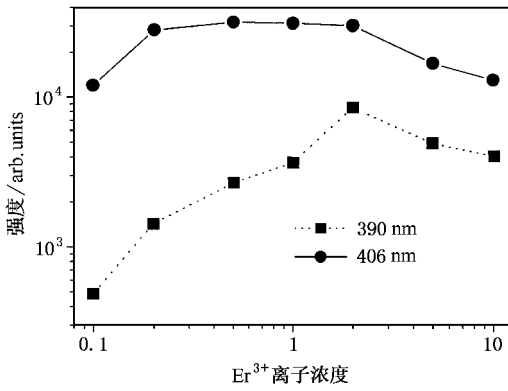


图5 anti-Stokes 发射强度与掺杂  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度之间的关系

### 3.3. 双光子吸收及发光机理

稀土  $\text{Er}^{3+}$  离子 4f 轨道具有丰富的能级,并且中间亚稳态的寿命可达  $\mu\text{s}$  或  $\text{ms}$  量级<sup>[10]</sup>为 anti-Stokes 发射提供了有利条件,因此  $\text{Er}^{3+}$  离子被普遍选作激活中心来实现上转换发光.图 6 为 2.0mol%  $\text{Er}^{3+}$  离子的氧化钇在 488nm 激光线激发下,anti-Stokes 发射光谱中两发射带积分强度(纵坐标)与激发功率(横坐标)的关系,其中方块点和圆点分别表示峰位 390nm 和 408nm 的发射带.平滑线是拟合圆点和方块点的结果,两拟合线的斜率分别为 1.35 和 1.48,同时在低掺杂(0.1mol%)条件下<sup>[10]</sup>,同样观察 anti-Stokes 的发射.综合以上实验结果,说明双光子吸收(或称激发态吸收)导致了 anti-Stokes 发射的发生.

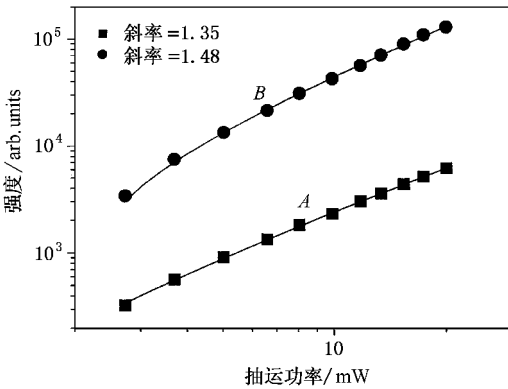


图6 anti-Stokes 发射积分强度与激发功率的关系 曲线 A 为  $^4\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ , B 为  $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  和  $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$

从稀土  $\text{Er}^{3+}$  离子的能级图中能够更清晰分析上述实验现象的发光过程,如图 7 所示,首先,处于基态的电子吸收一个光子后被激发到  $^4\text{F}_{7/2}$  能级,在声子参与作用下很快非辐射跃迁到与其非常靠近的

$^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  下能级,然后从  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$  能级向  $^4\text{F}_{9/2}$  非辐射跃迁及向基态辐射跃迁发射绿光,红光发射来自于  $^4\text{F}_{9/2}$  能级向基态的辐射跃迁;另外,被激光激发到  $^4\text{F}_{7/2}$  能级的电子发生多声子弛豫到  $^4\text{S}_{3/2}$  能级,处于  $^4\text{S}_{3/2}$  激发态能级的  $\text{Er}^{3+}$  离子再吸收一个光子的能量可以被激发到  $^4\text{D}_{7/2}$  能级,电子从  $^4\text{D}_{7/2}$  能级非辐射弛豫到  $^4\text{G}_{9/2}$ ,  $^2\text{P}_{3/2}$  和  $^2\text{H}_{9/2}$  能级,电子分别再向亚稳态  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$  和基态  $^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁辐射出近紫外光,分别处于 379—392nm 和 400—420nm 发射带区域,从而实现了 anti-Stokes 发射.

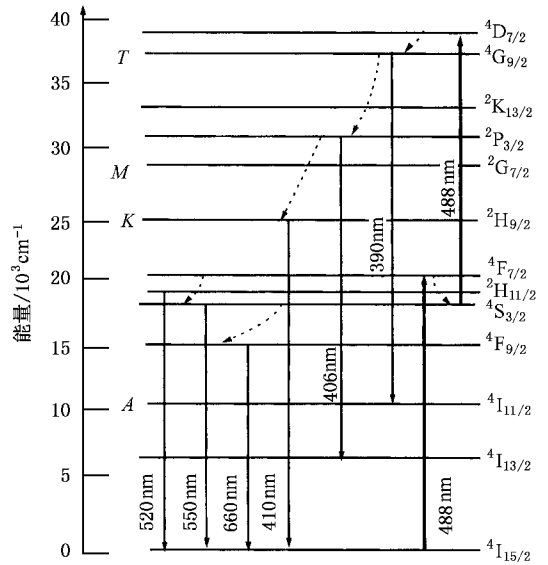


图7  $\text{Er}^{3+}$  离子简单能级图和  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  的 Stokes 和 anti-Stokes 发射过程

## 4. 结 论

采用均相沉积法制备掺  $\text{Er}^{3+}$  离子的氧化钇纳米晶是一种简便、可行的制备方法,获得的氧化钇颗粒是一种立方相、分布均匀的圆球形纳米结构.在 488nm 激光线激发下,研究掺杂不同  $\text{Er}^{3+}$  离子摩尔浓度的氧化钇,Stokes 和 anti-Stokes 光谱相对强度的变化具有一定的规律性,实验结果证实掺  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度为 2.0mol% 是最优化的掺杂浓度.拟合 anti-Stokes 光谱两发射带积分强度与激发功率关系所得斜率分别为 1.35 和 1.48,anti-Stokes 发射归功于发光中心的双光子吸收.总之, $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂的氧化钇纳米晶被 488nm 激光线激发后,实现了频率转移的近紫外 anti-Stokes 发射.

- [ 1 ] Capobianco J A , Vetrone F and Boyer J C 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1181
- [ 2 ] Capobianco J A *et al* 2002 *Chem. Mater.* **14** 2915
- [ 3 ] Peng H S *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2875 ( in Chinese ) [ 彭洪尚等 2002 物理学报 **51** 2875 ]
- [ 4 ] Jiang Y D *et al* 1998 *J. Mater. Res.* **13** 2950
- [ 5 ] Matsuura D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4526
- [ 6 ] Silver J *et al* 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 948
- [ 7 ] Tessari G *et al* 1999 *Applied Surface Science* **144—145** 686
- [ 8 ] Chen X B *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2482 ( in Chinese ) [ 陈晓波等 2000 物理学报 **49** 2482 ]
- [ 9 ] Capobianco J A *et al* 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 3203
- [ 10 ] Vetrone F , Boyer J C and Capobianco J A 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5622
- [ 11 ] Yi G S *et al* 2002 *Chem. Mater.* **14** 2910

## The study of anti-Stokes photoluminescence properties in the $Y_2O_3 :Er^{3+}$ nanocrystals \*

Wang Xin<sup>1)</sup> Shan Gui-Ye<sup>2)</sup> An Li-Min<sup>3)</sup> Chao Ke-Fu<sup>1)</sup> Zeng Qing-Hui<sup>1)</sup> Chen Bao-Jiu<sup>1)</sup> Kong Xiang-Gui<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Key Laboratory of Excited State Processes , Changchun Institute of Optics , Fine Mechanics and Physics ,  
Chinese Academy of Sciences , Changchun 130033 , China )

<sup>2)</sup>Department of Chemistry , Jilin University , Changchun 130023 , China )

<sup>3)</sup>Department of Physics , Northeast Normal University , Changchun 130024 , China )

( Received 29 August 2003 ; revised manuscript received 24 October 2003 )

### Abstract

The homogeneous precipitation method was used for preparing nanocrystalline erbium-doped  $Y_2O_3$  with various molar concentrations. These materials synthesized in the system were characterized with XRD , SEM micrograph and PL spectra. Stokes and anti-Stokes PL emissions of  $Y_2O_3 :Er^{3+}$  nanocrystals were investigated , whose intensities were varied evidently with a range of dopant erbium ions concentration. When the molarity of dopant erbium ions is close to 2.0% , the relative intensities of anti-Stokes PL spectra are dominant. From the XRD and SEM micrograph , the  $Y_2O_3 :Er^{3+}$  nanocrystal with cubic structure is verified and the distribution of particles size is homogeneous. The experimental results indicate that the anti-Stokes emission results from two-photon absorption process in the  $Y_2O_3 :Er^{3+}$  nanocrystal system.

**Keywords :**  $Y_2O_3$  nanocrystals , anti-Stokes PL , two-photo absorption

**PACC :** 7125W , 7840 , 7855

\* Project supported by the Major Foundation of Chinese Academy of Sciences ( Grant No. 2002CD713802 ) and by the National High Technology Development Program of China ( Grant No. 2002AA302203 ).