

Ag⁺ 掺杂的立方相 Y₂O₃:Eu 纳米晶体 粉末发光强度研究*

孟庆裕¹⁾²⁾ 陈宝玖^{1)†} 赵晓霞¹⁾²⁾ 颜 斌¹⁾²⁾ 王晓君¹⁾ 许 武¹⁾³⁾

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 100049)

3) 中国科学技术大学, 合肥 230026)

(2005 年 8 月 5 日收到, 2005 年 10 月 24 日收到修改稿)

采用化学自燃烧法制备了不同 Ag⁺ 掺杂浓度的 Y₂O₃:Eu 纳米晶体粉末样品([Y³⁺]:[Eu³⁺]:[Ag⁺]=99:1:X, X=0—3.5×10⁻²), 以及通过退火处理得到了相应的体材料. 根据 X 射线衍射谱确定所得纳米和体材料样品均为纯立方相. 实验表明在纳米尺寸样品中随着 Ag 离子浓度的增加, 荧光发射强度随之增加, 当 X=2×10⁻² 时达到最大值, 其发光强度比 X=0 时提高了近 50%. 当 Ag 离子浓度继续增加, 样品发光强度保持不变. 在相应的体材料样品中则没有观察到此现象. 通过对各样品的发射光谱、激发光谱、X 射线衍射图谱、透射电镜(TEM)照片和荧光衰减曲线的研究, 分析了引起纳米样品荧光强度变化的原因是由于 Ag 离子与表面悬键氧结合, 从而使这一无辐射通道阻断, 使发光中心 Eu³⁺ 的量子效率提高; Ag⁺ 的引入所带来的另一个效应是使激发更为有效. 这两方面原因使发光效率得到了提高.

关键词: Ag⁺, Y₂O₃:Eu 纳米晶, 荧光增强, 表面

PACC: 7855H 7865P

1. 引 言

稀土掺杂的无机材料在显示、照明、光通讯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和研究^[1,2]. 另外, 随着显示技术的不断进步, 对显示器分辨率的要求也不断提高, 小粒径的荧光粉无疑对显示器分辨率的提高是有利的, 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^[3,4]. 以往的研究报道均认为, 一般情况下纳米发光材料的发光强度要低于传统的体相发光材料^[5,6], 这就限制了纳米发光材料在工业上的应用. 因此, 如何提高纳米发光材料的发光强度成为近年来人们研究的热点. 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深入的认识才能指导人们设计高效率纳米发光材料, 从而使纳米发光材料能够推向实际应用^[7].

Y₂O₃:Eu 荧光粉曾被深入地研究, 文献中有大量的数据可作为参考, 另外 Eu³⁺ 又是研究无机发光材料的有效的光谱探针. 所以, 我们选用纳米 Y₂O₃:Eu 晶体粉末作为研究对象.

目前对于如何提高稀土掺杂纳米发光材料的荧光效率的报到还较少, 因此有关能够提高稀土离子掺杂纳米发光材料发光效率的研究是非常有实际意义的. Yi Sun 等报道了在稀土氧化物二维薄膜和纳米晶体粉末中加入正一价的锂离子能够提高材料的发光强度^[8-11], 这些结果给研究者们以很大的启发, 引入一些有益杂质也许是提高稀土纳米发光材料的一个有效途径. 但到目前为止, 对于这一荧光强度提高的机制尚很模糊, 有待于进一步深入研究. 本工作通过化学自燃烧法制备 Y₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶体粉末, 并在其中引入少量的 Ag⁺. 我们观察到 Ag⁺ 的引入导致了 Y₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶发光强度的明显提高, 通过发射光谱、激发光谱、X 射线衍射谱(XRD)以及透射电镜(TEM)等手段对引起发光强度提高的机理进

* 国家高技术研究发展计划(批准号 2002AA311160)、国家自然科学基金项目(批准号 50172046, 50102006)、吉林省自然科学基金(批准号: 20030514-2)、吉林省杰出青年基金(批准号 20040113)资助的课题.

† E-mail: chenbj@ciomp.ac.cn / chenmbj@sohu.com

行了初步探讨.

2. 实 验

实验用 $Y_2O_3 \cdot Eu, Ag$ 纳米晶体粉末采用化学自燃烧法制备,此种方法在以往的文献中已有详细的报道^[12-14].其具体方法是把预先配制好 $Y(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$, $AgNO_3$ 和甘氨酸溶液混合得到前驱溶液(使金属离子摩尔浓度比为 $[Y^{3+}]:[Eu^{3+}]:[Ag^+] = 99:1:X$,其中 $X = 0-3.5 \times 10^{-2}$),加热前驱溶液直至水分完全蒸发并自发燃烧,收集得到燃烧产物即为 $Y_2O_3 \cdot Eu, Ag$ 纳米晶体粉末.体材料 $Y_2O_3 \cdot Eu, Ag$ 晶体粉末由燃烧产物在 $1000^\circ C$ 下退火 6h 获得.根据各样品的 XRD 确定所得纳米和体材料样品均为纯立方相.根据谢勒公式能够计算出各纳米样品的平均粒径在 3nm 左右,与 TEM 观测结果一致,体材料样品的平均粒径约为 100nm.

实验中的发射光谱由一台经过强度修正的日立 MPF4 荧光分光光度计测得,激发光谱由日立 F-4500 荧光光谱仪测得,两者的光源均为氙灯. 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.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 266nm,线宽为 $1cm^{-1}$,重复频率 10Hz,脉冲持续时间 10ns,样品放在氦气循环制冷系统中,可调节的温度范围为 10K-300K,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.

3. 结果与讨论

图 1 中的曲线 *a* 和曲线 *b* 分别表示纳米和体材料样品组中,发射光谱积分强度与银离子浓度(X

的值)之间的变化关系.为了方便比较,把纳米样品和体材料样品的发射光谱强度积分值分别按 $X = 0$ 时等于 800 进行了归一化处理.发射光谱采用 254nm 紫外光激发,监测发射光波长范围为 500-750nm.当银离子浓度发生变化时,纳米样品发光强度随着改变,谱线形状没有发生变化,体材料样品的发光强度和谱线形状均未出现显著变化,图 1 中插图为 X 的值等于 0 时纳米样品和体材料样品的发射光谱.

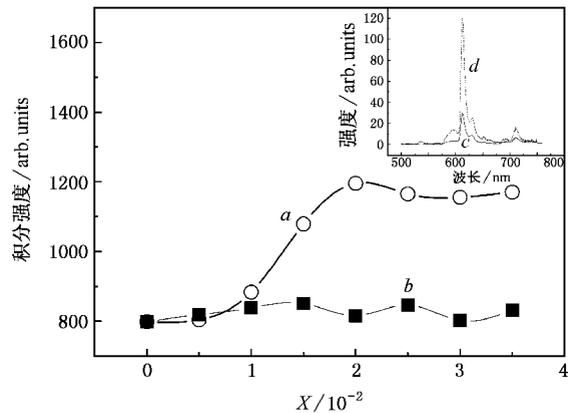


图 1 曲线 *a* 和曲线 *b* 分别表示纳米和体材料样品组中,积分发射光谱强度与银离子浓度(X)之间的变化关系(插图为 X 的值等于 0 时纳米样品和体材料样品的发射光谱,*c* 为纳米材料,*d* 为体材料)

从图 1 曲线 *a* 可以看出,随着银离子浓度的提高,纳米样品的发光强度显著提高,当 $X = 2 \times 10^{-2}$ 时达到最大值,其发射光谱积分强度比未掺杂 Ag^+ ($X = 0$) 时增加了近 50%.此后, X 值继续增加时,发射光谱强度积分值基本保持稳定.在体材料样品中则没有观察到类似现象,体材料样品的发射光谱强度积分值没有随着银离子浓度的变化而发生显著的改变.为了解释这一现象,选取 $X = 0$ 和 $X = 2 \times 10^{-2}$

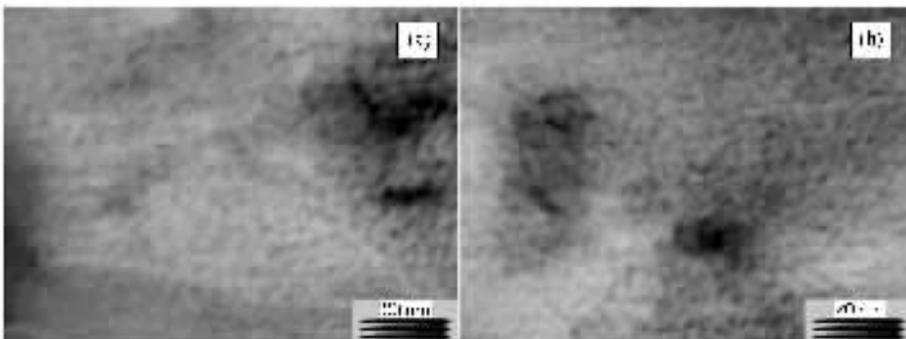


图 2 (a)(b)分别为纳米样品 A 和 B 的 TEM 照片

的纳米样品,命名为样品 A 和 B;选取相应 X 值的体材料样品命名为样品 C 和 D,通过对这四个样品的研究来分析纳米 Y₂O₃:Eu,Ag 样品发光强度变化的原因。

图 2 (a)(b)分别为纳米样品 A 和 B 的 TEM 照片,从图 2(a)和(b)可观察到纳米样品 B 的形貌和颗粒尺寸没有因为银离子的加入而发生变化,与没有加入银离子的样品 A 类似。

图 3 为在同样条件下获得的样品 A,B,C 和 D 的 X 射线衍射谱,从图 3 可以看出各样品均为立方相。掺杂和未掺杂 Ag⁺ 的纳米样品的晶体结构和衍射峰的强度未发生变化,体材料样品 C 和 D 的情况也类似,这说明银离子的引入没有改变 Y₂O₃:Eu 的晶体结构和结晶度。

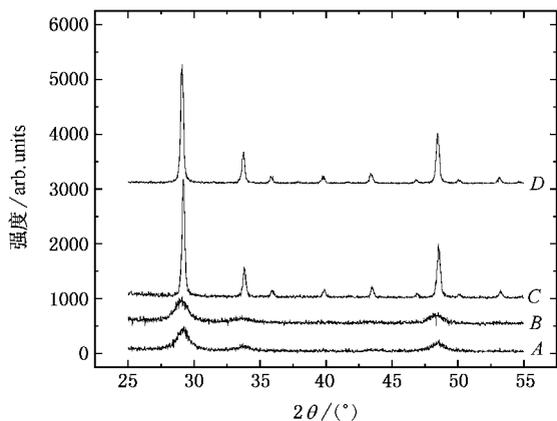


图 3 样品 A,B,C 和 D 的 X 射线衍射谱

通过对纳米样品 A 和 B 归一后的发射光谱的比较观察,能够看出纳米样品 A 和 B 归一后的发射光谱谱线符合得很好。众所周知,三价铕离子 611nm 荧光发射对应的⁵D₀→⁷F₂ 能级的电偶极跃迁对发光中心(Eu³⁺)所处的环境很敏感,被称为敏感跃迁,而发射波长在 590nm 左右的⁵D₀→⁷F₁ 能级跃迁是几乎不受环境影响的磁偶极跃迁^[15]。归一后的发射光谱显示,样品 A 和 B 在 590nm 左右的谱线和 611nm 左右的谱线都符合得很好,这证明在样品 A 和 B 中的三价铕离子所处的环境没有发生改变。这一实验事实证明 Ag⁺ 的引入没有导致纳米材料晶体结构和内部环境的变化,因此 Ag⁺ 应处于纳米材料和相应体材料的表面。同时,我们还知道,三价铕离子⁵D₀→⁷F₁ 能级的辐射跃迁速率与发射光谱的积分强度成正比^[16],并且⁵D₀→⁷F₁ 能级辐射跃迁速率几乎不受环境影响可视为一个常数,所以⁵D₀ 能级的辐

射跃迁速率 A 可由下式给出:

$$A = A_{\text{rad}} \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{\int I_{\text{rad}}(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

式中 A_{rad} 为⁵D₀→⁷F₁ 能级辐射跃迁速率,∫I(λ)dλ 为整个⁵D₀ 能级发射光谱的积分强度,∫I_{rad}(λ)dλ 为⁵D₀→⁷F₁ 能级辐射跃迁对应部分的发射光谱的积分强度。因此,发射光谱谱线的良好符合,也说明样品 A 和 B 具有相同的⁵D₀ 能级辐射跃迁速率。

我们测量了纳米样品 A,B 和体材料样品 C,D 的荧光衰减曲线。其激发光采用 266nm 脉冲激光,监测⁵D₀→⁷F₂ 能级的电偶极跃迁对应的 611nm 荧光发射。对荧光衰减曲线进行单 e 指数拟合可以得到样品的荧光寿命 τ,见表 1。

表 1 样品 A,B,C 和 D 的荧光寿命

样品	A	B	C	D
粒径/nm	3	3	> 100	> 100
荧光寿命 τ/ms	1.18	1.25	1.44	1.45

从表 1 可以看出,纳米样品 A 的荧光寿命比 B 短,体材料样品 C 和 D 的荧光寿命相同,而纳米样品的荧光寿命均短于体材料样品。纳米材料具有大的表面积体积比,与体材料相比有更多的表面缺陷(例如氧悬键等),这些表面缺陷中,有些会成为电子陷阱,俘获发光中心(Eu³⁺)处于激发态的电子,提供了无辐射弛豫通道,对发光起猝灭作用,因此纳米材料的荧光寿命低于体材料。对于纳米样品 A 和 B,在前面已经得出了二者辐射跃迁速率是相同的结论,所以它们荧光寿命的区别应归因于无辐射弛豫通道的差别。由于体材料样品在不同 Ag⁺ 浓度下发光强度不变,所以认为从银离子到发光中心没有能量传递发生。由于银离子的引入,填补了 Y₂O₃:Eu 纳米晶体颗粒表面的氧悬键缺陷,堵塞了(或部分堵塞了)无辐射弛豫通道,所以导致加入银离子的纳米样品 B 的荧光寿命比未加入的 A 长。图 1 中的曲线 a 也支持了此观点,图 1 曲线 a 可看成是三价铕离子发光对应银离子掺杂浓度的浓度猝灭曲线。在纳米样品中,随着银离子浓度的提高,纳米样品的发光强度显著提高,当 X = 2 × 10⁻² 时达到最大值,在此过程中,银离子填补了表面缺陷,提高了样品的发光强度。此后,X 值继续增加时发射光谱强度积分值基本保持稳定,这说明银离子已将其可以填补的表面

缺陷填充完毕,继续加大银离子浓度对提高发光强度已经不再有帮助.对于体材料样品,由于表面缺陷效应的影响很小,所以银离子的掺入并没有引起 Eu^{3+} 发光强度的变化.

样品的 $^5\text{D}_0$ 能级量子效率可以表示为

$$\eta = A_R / (A_R + A_{NR}) = \tau A_R, \quad (2)$$

式中 A_R 为 $^5\text{D}_0$ 能级总的辐射跃迁速率, A_{NR} 为 $^5\text{D}_0$ 能级的无辐射跃迁速率, τ 为 $^5\text{D}_0$ 能级的荧光寿命^[1].

因为样品 A, B 具有相同的辐射跃迁速率,所以二者的 $^5\text{D}_0$ 能级量子效率与其荧光寿命成正比,即

$$\eta_A / \eta_B = \tau_A / \tau_B. \quad (3)$$

把表 1 中的数据带入(3)式,可以得出样品 B 的量子效率只比样品 A 提高了 6%.这说明虽然无辐射弛豫通道的减少可以提高纳米样品的发光强度,但是从量子效率的变化来看,样品 B 的 $^5\text{D}_0$ 能级量子效率比 A 提高的并不是很多,不足以使样品的发光强度提高 50%.因此可以推断无辐射弛豫通道的减少并不是样品发光强度增加的唯一原因.图 4 是样品 A 和 B 的激发光谱,监测波长为 611nm.

从激发光谱可以看出样品 B 电荷迁移带的相对强度明显高于样品 A,并且在 254nm 处 611nm 的发光强度的增强要远高于量子效率的提高(6%).在 Eu^{3+} 浓度相同,且与银离子没有能量传递的情况下(由于体材料样品在不同 Ag^+ 浓度下发光强度不变,所以认为从银离子到发光中心没有能量传递发生),在相同条件下测量,激发光谱相对强度的增加可能归因于量子效率的提高或发光中心对激发光的吸收增强.因为样品 B 的量子效率提高较小,所以我们认为样品 B 发光强度的增加除了量子效率的提高外还有发光中心对激发光吸收增强的贡献.这可能是由于在纳米颗粒表面存在着较多悬键缺陷,这些未成键的电子受到的束缚较小,在外场作用下其电子云分布易发生变化.当激发光与纳米颗粒相互作用时,在光场(其实质为电磁场)作用下纳米颗粒表面未成键电子

的电子云分布发生变化,对激发光与颗粒内部发光中心的相互作用产生一定的屏蔽,这对发光中心吸收激发光是不利的.当向样品中加入银离子后,表面悬键缺陷被填补(或部分填补),原来未成键的电子受到了束缚,屏蔽作用被消除(或减弱),这使激发光更易被纳米颗粒内部的 O-Eu 键吸收,激发电子由 O 到 Eu 的电荷迁移,所以从激发谱上便观察到了电荷迁移带的增强.

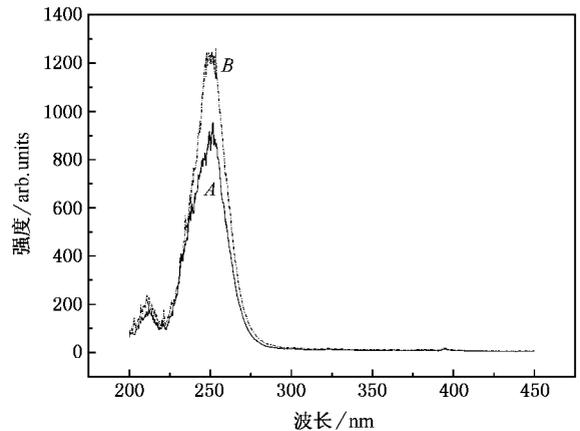


图 4 样品 A 和 B 的激发光谱,监测波长为 611nm

4. 结 论

向 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 纳米晶体中加入银离子后,随着银离子浓度的提高可在一定范围内提高样品的发光强度($X \leq 2 \times 10^{-2}$),荧光强度最大可提高近 50%.银离子的引入没有改变样品颗粒的尺寸、形貌和晶体结构,也没有改变 Eu^{3+} 发光中心所处的环境.纳米样品发光强度的提高应归功于 Ag^+ 填补了纳米颗粒表面的氧悬键缺陷,减少了 Eu^{3+} 发光中心激发态上电子的无辐射弛豫通道,以及处于样品颗粒表面的银离子增强了纳米颗粒中发光中心对激发光的吸收,使激发更加有效.

- [1] Liu C X, Zhang J H, Lu S Z, Liu J Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3945 (in Chinese) [刘春旭、张家骅、吕少哲、刘俊业 2004 物理学报 **53** 3945]
- [2] Peng H S, Song H W, Chen B J, Wang J W, Lu S Z, Kong X G, Li D C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2875 (in Chinese) [彭洪尚、宋宏伟、陈宝玖、王绩伟、吕少哲、孔祥贵、李殿超 2002 物理学

报 **51** 2875]

- [3] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, Nurmikko A 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 416
- [4] Bhargava R N 1996 *J. Lumin.* **70** 85
- [5] He C, Guan Y F, Yao L Z, Cai W L, Li X G, Yao Z 2003 *Materials Research Bulletin* **38** 973

- [6] Peng H S , Shong H W , Chen B J , Lu S Z , Huang S H 2003 *Chem. Phys. Lett.* **370** 485
- [7] Jia M L , Zhang J H , Lu S Z , Sun J T , Luo Y S , Ren X G , Song H W , Wang X J 2004 *Chem. Phys. Lett.* **384** 193
- [8] Yi S S , Bae J S , Shim K S , Jeong J H , Park J C , Holloway P H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 353
- [9] Yi S S , Bae J S , Moon B K , Jeong J H , Kim J H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 071921
- [10] Yi S S , Bae J S , Moon B K , Jeong J H , Park J C , Kim I W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3344
- [11] Sun L D , Qian C , Liao C S , Wang X L , Yan C H 2001 *Solid State Communications* **119** 393
- [12] Song H W , Chen B J , Peng H S , Zhang J H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1776
- [13] Tao Y , Zhao G W , Zhang W P , Xia S D 1997 *Materials Research Bulletin* **32** 501
- [14] Zhang W W , Xu M , Zhang W P , Yin M , Qi Z M , Xia S D , Garapon C 2003 *Chem. Phys. Lett.* **376** 318
- [15] Ray S , Pramanik P , Singha A , Anushree Roy 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 094312
- [16] Chen B J , Wang H Y , E S L , Huang S H 2001 *Chinese Journal of Luminescence* **22** 139 (in Chinese) [陈宝玖、王海宇、鄂书林、黄世华 2001 *发光学报* **22** 139]

Luminescence intensity of Ag⁺ doped Y₂O₃ :Eu nanocrystals^{*}

Meng Qing-Yu^{1,2)} Chen Bao-Jiu^{1)†)} Zhao Xiao-Xia^{1,2)} Yan Bin^{1,2)} Wang Xiao-Jun¹⁾ Xu Wu^{1,3)}

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

2) *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)*

3) *University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)*

(Received 5 August 2005 ; revised manuscript received 24 October 2005)

Abstract

Eu³⁺ doped Y₂O₃ nanocrystalline and bulk powders with small content of Ag⁺ were prepared by chemical self-combustion. An interesting phenomenon was observed : with an increase in Ag⁺ content the luminescent intensity of the nanosized crystal is enhanced at first and then maintains a stable level ; however for the bulk powder there is no obvious change in the luminescent intensity when the Ag⁺ content is varied. The morphology and crystal structure were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray Diffraction (XRD) , respectively. Emission spectra were measured for nano- and bulk samples. The fluorescence decay curves for all the samples , including nanosized and bulk ones , either with or without Ag⁺ , were measured. It is found that the lifetime for the nanosized sample with Ag⁺ is longer than that without Ag⁺ , and the lifetime for the bulk sample has no change. From these experimental results we come to the conclusion that the Ag⁺ ion may link with a surface O²⁻ , which has a free bond , then the surface unsaturated dangling bonds can be eliminated. The elimination of surface dangling bonds may cause the increase of luminescence efficiency of Eu³⁺ doped nanosized Y₂O₃ .

Keywords : Ag⁺ , Y₂O₃ :Eu nanocrystals , fluorescence enhancement , surface

PACC : 7855H , 7865P

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program (863 Program) (Grant No. 2002AA311160) , The National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50172046 , 50102006) , the Natural Science Foundation of Jilin Province (Grant No. 20030514-2) , and the Outstanding Young Blood Foundation of Jilin Province (Grant No. 20040113) .

† E-mail : chenbj@ciomp.ac.cn/chenbj@sohu.com