

立方相 $Y_2O_3:Eu$ 纳米晶中 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级量子效率孟庆裕^{1,2}, 陈宝玖^{1*}, 许武^{1,3}, 王晓君¹, 谢宜华¹,
赖华生^{1,4}, 狄伟华¹, 任国仲¹, 赵晓霞¹, 杨艳民¹

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, 吉林 长春 130033
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039
3. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026
4. 江西南方稀土高技术股份有限公司, 江西 赣州 341000

摘要 采用化学自发燃烧法制备了立方相不同粒径的纳米晶 $Y_2O_3:Eu$ (1 mol%), 并通过退火处理得到了体相材料, 测量了它们的发射谱和处在 C_2 格位上 Eu^{3+} 的 5D_0 能级室温和 10 K 下的荧光衰减曲线。利用发射光谱数据计算了 Eu^{3+} 在不同粒径纳米晶体 Y_2O_3 中的光学跃迁强度参数 Ω_k ($k=2, 4$), 通过对室温和低温下 5D_0 能级荧光衰减的测量, 用两种不同方法估计了处在 C_2 格位上 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的量子效率, 对所获得的结果进行了讨论, 并对两种获得量子效率不同方法进行了评价。

主题词 量子效率; 荧光衰减; 纳米; $Y_2O_3:Eu^{3+}$

中图分类号: O614.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)08-1377-05

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, 自从它们进入发光材料领域以来一直受到研究者的重视和研究^[1]。 $Y_2O_3:Eu$ 荧光粉作为一种性能优良的红光发光材料, 被广泛用于发光和显示领域。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的分辨率的提高是有利的, 而且纳米尺寸的限制效应还有可能提高发光的量子效率^[2, 3]。所以, 研究 $Y_2O_3:Eu$ 纳米晶的发光性质既具有学术价值又具有实际应用意义。众所周知, 立方相 Y_2O_3 晶体中作为发光中心的三价 Eu 离子占据 C_2 和 S_6 两种格位, $Y_2O_3:Eu$ 作为红色荧光材料就是利用了处在 C_2 格位 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁所发射的 611 nm 红色荧光(同样跃迁在 S_6 格位的 Eu 离子是被禁戒的^[4]), 因此, 处在 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的量子效率是一个很重要的参数。作者采用了两种不同的方法, 通过测量发射谱^[5]和荧光衰减估计了不同粒径材料的 Eu^{3+} 的光学跃迁强度参数 Ω_k ($k=2, 4$) 和处在 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的量子效率, 并对结果进行了详细的分析和讨论。

1 实验

实验用 $Y_2O_3:Eu$ 纳米晶采用燃烧法制备, 其具体方法是把预先配制好的 $Y(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$ 和甘氨酸溶液混合得到前驱溶液(并使 $[Y^{3+}]:[Eu^{3+}]=99:1$)。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 $Y_2O_3:Eu$ 晶体粉末。通过对甘氨酸用量的控制能够获得不同粒径的纳米 $Y_2O_3:Eu$ 晶体颗粒^[6]。体材料 $Y_2O_3:Eu$ 粉末由燃烧产物在 1 000 °C 下退火 2 h 获得。实验中的发射光谱由一台经过强度修正的日立 MPF-4 荧光分光光度计测得, 光源为氙灯, 激发光波长为 254 nm。XRD 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激发光源为 YAG:Nd 激光器的四倍频输出, 波长为 266 nm, 样品放在氦气循环制冷系统中, 可调节的温度范围为 10~300 K, 发射光用法国制 TR-550 光栅单色仪分光, 用示波器进行信号采集和平均。

2 结果与讨论

2.1 样品的 X 射线衍射

图 1 为样品 A, B 和 C 的 X 射线衍射谱, 通过 X 射线衍

收稿日期: 2005-05-28, 修订日期: 2005-08-28

基金项目: “863”计划项目(2002AA311160), 国家自然科学基金(10274083, 50102006), 吉林省自然科学基金(20030514-2, 1999514)和吉林省杰出青年基金(20040113)资助

作者简介: 孟庆裕, 1978 年生, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所硕士研究生 * 通讯联系人

射谱可以确定这三个样品中的氧化钇晶体均为立方相^[1]。根据谢勒公式能够计算出纳米样品 A 和 B 的平均粒径为 8 nm 和 22 nm。样品 C 是由 B 退火获得的体材料。

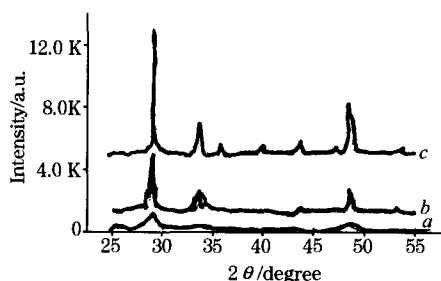


Fig. 1 The XRD patterns for sample A, B, and C. The average particle diameter for these samples are estimated by Scherrer's formula to be 8, 22 and larger than 100 nm, respectively

2.2 由发射谱和低温能级寿命计算 Ω_λ 和 C_2 格位的 5D_0 能级量子效率

因为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁是几乎不受周围晶场环境影响的磁偶极跃迁，所以我们以此为参考，利用 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁从实验上来确定跃迁强度参数 Ω_λ ($\lambda=2, 4$)。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁速率可以表示为

$$A_{md} = \frac{64\pi^4 k_{md}^3}{3h(2J'+1)} n^3 S_{md} \quad (1)$$

式中 k_{md} 为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁所对应发射光的波数； n 为基质的折射率； h 为普朗克常数； J' 为跃迁初态的光谱支项，在这里取 $J'=0$ ； S_{md} 为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁的磁偶极跃迁强度，一般认为对于确定的跃迁其值与基质无关，是一个常数，其数值为 $7.83E-42$ 。为了方便计算处理，本文中各参数均采用高斯单位制。

根据稀土离子跃迁选择定则可知， $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2, 4, 6$) 的跃迁是电偶极允许的，因此辐射跃迁速率可以表示为

$$A_{ed} = \frac{64\pi^4 e^2 k^3}{3h(2J'+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda <\Psi J \parallel U^\lambda \parallel \Psi' J'>^2 \quad (2)$$

其中 e ， n ($n=1.78$) 分别为电子的电量和氧化钇的折射率， $<\Psi J \parallel U^\lambda \parallel \Psi' J'>^2$ 为从态 $|\Psi' J'>$ 到态 $<\Psi J|$ 跃迁的约化矩阵元平方，其他符号的物理意义与(1)式相同。对于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2, 4, 6$) 跃迁的约化矩阵元见表 1。

Table 1 The induced matrix elements for the transition of $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2, 4, 6$) Eu^{3+}

	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$
$U^{(2)}$	0.003 2	0	0
$U^{(4)}$	0	0.002 3	0
$U^{(6)}$	0	0	0.000 2

把表 1 中的值代入(2)式，得到

$$A_J = \frac{64\pi^4 e^2 k^3}{3h(2J'+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \Omega_\lambda <\Psi J \parallel U^\lambda \parallel \Psi' J'>^2 \quad (3)$$

而电偶极与磁偶极发射的强度比可以写为

$$\frac{\int I_J(k) dk}{\int I_{md}(k) dk} = \frac{A_J}{A_{md}} = \frac{e^2 k_J^3}{S_{md} k_{md}^3} \frac{(n^2+2)}{9n^2} \quad (4)$$

$$\Omega_\lambda <\Psi J \parallel U^\lambda \parallel \Psi' J'>^2$$

上式中 $\frac{\int I_J(k) dk}{\int I_{md}(k) dk}$ 可以从发射光谱的积分得到，所以从 Eu^{3+}

掺杂材料的发射光谱就可以根据(4)式计算得到 Ω_λ 。但值得注意的是，所采用的发射光谱必须经过强度校准，否则就不能给出 Ω_λ 的绝对值。图 2 是样品 A, B 和 C 在 254 nm 激发下经过强度修正的发射光谱。但是由于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ 跃迁发射非常弱，无法观察到，因此无法计算 Ω_6 的值，只能计算 Ω_2 和 Ω_4 。

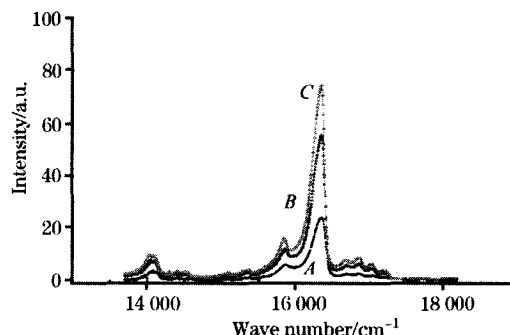


Fig. 2 The emission spectra for sample A, B and C under 254 nm excitation

温度为 10 K 时，处在 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的寿命 τ_{10K} 和辐射跃迁速率 A_R 、无辐射跃迁速率 A_{NR} 有如下关系

$$1/\tau_{10K} = A_R + A_{NR} \quad (5)$$

式中 A_R 等于每个 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁速率 A_J 的和得到，其中 $J=1$ 时的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 为磁偶极跃迁，其跃迁速率 A_1 就是前面(1)式中给出的 A_{md} ，可以通过(1)式计算得到。再把 A_{md} 代入(4)式的左半部分，即可求出 A_J ($J=0, 2, 3, 4$) 和。则处在 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级量子效率为

$$\eta_{10K} = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} = \tau_{10K} \sum A_J \quad (6)$$

图 3 为各样品在室温和 10 K 下的荧光衰减曲线(监测 611 nm 发射)，对低温荧光衰减曲线进行单 e 指数衰减拟合即可得到 τ_{10K} 的值，把 τ_{10K} 的值代入(6)中便可求出 η_{10K} 。表 2 列出了各样品的 τ_{10K} ， Ω_2 ， Ω_4 和 η_{10K} 的值。

Table 2 The fluorescence lifetime, quantum efficiency and partial transition intensity parameters

样品	τ_{10K}/ms	$\Omega_2/10^{-20} cm^2$	$\Omega_4/10^{-20} cm^2$	η_{10K}
A(8 nm)	$0.83 \pm 9.01E-4$	8.86	2.19	51.6%
B(22 nm)	$1.22 \pm 1.04E-3$	7.85	1.73	67.0%
C(bulk)	$1.22 \pm 1.11E-3$	7.59	1.64	64.7%

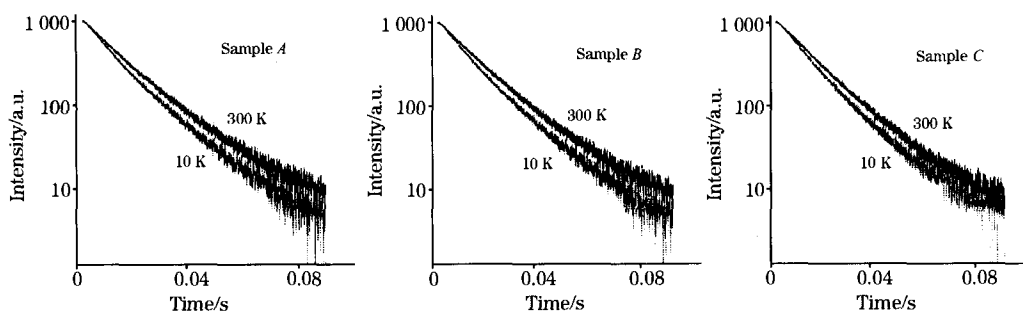


Fig. 3 Fluorescence decay curves for the sample A, B, C obtained at 300 and 10 K

由以往的报道我们知道，稀土掺杂的很多种荧光粉材料具有接近 100% 的量子效率^[7]，这表明我们用前面方法计算的量子效率偏低。特别是对于体材料，这一结果很不切实际，并且这种方法只能计算低温下的量子效率，无法得到更有实用意义的室温下的量子效率，因为室温下要考虑处在 S_6 格位 5D_1 到 C_2 格位 5D_0 的能量传递。因此，我们必须寻找新的方法来计算室温下处在 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的量子效率。

2.3 利用荧光寿命数据估计 5D_0 能级的量子效率

在低温(10 K)下处于 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的无辐射跃迁被有效抑制。此时可近似地认为其荧光寿命 τ_{10K}^d 与辐射跃迁速率 A_R 的倒数相等，而室温(300 K)下的荧光寿命为

$$\tau_{300K}^d = \frac{1}{A_R + A_{NR}} \quad (7)$$

其中 A_{NR} 为无辐射跃迁速率。所以室温下处在 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级量子效率为

$$\eta_{300K} = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} = \frac{\tau_{300K}^d}{\tau_{10K}^d} \quad (8)$$

根据 Ranson 等人的研究报道^[8]，立方相 $Y_2O_3:Eu$ 中占据 C_2 和 S_6 格位 Eu 离子的 5D_0 ， 5D_1 ， 7F_2 能级位置及跃迁过程如图 4 所示。其中过程 a 和 b 持续时间小于 5 μs ，对占据 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的辐射跃迁寿命影响很小，所以这里只讨论持续时间较长的 c 过程($^5D_1(S_6) \rightarrow ^5D_0(C_2)$)对寿命的影响。根据 Ranson 等人提出的数学模型

$$n_d = \{n_{C_2} + n_{S_6} [1 - e^{-(t-t_0)/\tau^d}]\} e^{-(t-t_0)/\tau^d} \quad (9)$$

式中 n_d 为 $^5D_0(C_2)$ 能级上剩余的电子数； n_{C_2} 为直接激发到 $^5D_0(C_2)$ 能级的电子数； n_{S_6} 为直接激发到 $^5D_1(S_6)$ 能级上的

电子数； τ^d 为 $^5D_0(C_2)$ 能级的寿命； τ^r 为 $^5D_1(S_6)$ 到 $^5D_0(C_2)$ 的无辐射跃迁传递时间常数。我们利用这个模型对 300 K 下的荧光衰减曲线进行拟合，便可以得到各样品 300 K 时的 $^5D_0(C_2)$ 能级的寿命 τ_{300K}^d 。

在低温下晶格振动被极大削弱，声子模密度随之大大减小，使 $^5D_1(S_6)$ 到 $^5D_0(C_2)$ 的传递速率减小到可忽略的程度，所以我们用单 e 指数衰减公式 $n_d = n_{C_2}$ 来拟合 10 K 时的衰减曲线，来获得 10 K 时的 $^5D_0(C_2)$ 能级的寿命 τ_{10K}^d ($\tau_{10K}^d = \tau_{10K}^r$)。把 τ_{300K}^d 和 τ_{10K}^d 代入(8)式中便可计算出室温下处于 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级量子效率 η_{300K} 。表 3 列出了各样品的 τ_{300K} ， τ_{10K} ， τ_{10K}^d 和 η_{300K} ，其中 τ_{300K} 由 300 K 的荧光衰减曲线进行单 e 指数衰减拟合得到。

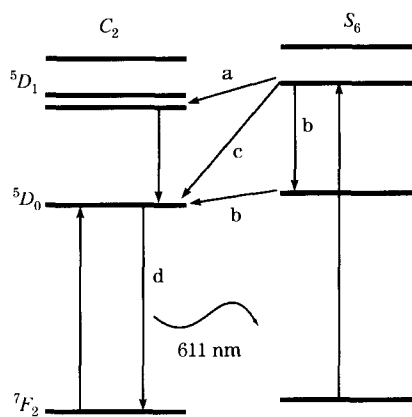


Fig. 4 The scheme for energy levels and transitions of Eu^{3+} occupying C_2 and S_6 site

Table 3 The time parameters and quantum efficiency for different sample

样品	粒径/nm	τ_{300K}/ms	τ_{10K}/ms	τ_{10K}^d/ms	η_{300K}
A	8	$1.2 \pm 1.24E-3$	$0.72 \pm 2.52E-5$	$0.83 \pm 9.01E-4$	86.74%
B	22	$1.42 \pm 9.68E-4$	$1.11 \pm 6.44E-4$	$1.22 \pm 1.04E-3$	90.98%
C	bulk	$1.45 \pm 1.114E-3$	$1.12 \pm 3E-2$	$1.22 \pm 1.11E-3$	91.80%

2.4 两种方法得到的量子效率的比较分析

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁对于 C_2 和 S_6 格位的 Eu^{3+} 离子都是允许的，因此在计算 C_2 格位 Eu^{3+} 离子的 $\int I_{md}(k) dk$ 时混入了较多的 S_6 格位 Eu^{3+} 离子的光谱成分。而其他的电偶极跃

迁对于 S_6 格位 Eu^{3+} 离子是禁戒的，所以用 2.2 节中的方法计算的 $Eu^{3+}(C_2)$ 5D_0 能级量子效率将偏低。这种偏低在样品粒径减小、 S_6 格位 Eu^{3+} 离子数显著减少^[9]后会得到改善。当然，我们也可以利用 2.3 节中得到的 τ_{10K} 代替 2.2 节中的 τ_{10K} 来计算室温下处于 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级量子效率，计

算结果见表 4, 但由于上述原因也使计算值比实际值偏小。

Table 4 The quantum efficiency for sample A, B, C, when the energy transfer between Eu^{3+} occupying different sites is considered

样品	A	B	C
7300 K	44.8%	60.9%	59.4%

在 2.3 节中我们把低温下处于 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的高量子效率近似地看作 100% (实际上应略小于 100%), 这将使计算得到的室温量子效率略大于实际值。特别是粒径很小的样品 A, 由于表体比很大, 表面缺陷带来的无辐射通道多, 致使其低温和室温下的处于 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级寿命均比体材料缩短很多, 即样品 A 在低温下量子效率远低于 100%, 因此用 2.3 节中方法得到的样品 A 的量子效率需要进行修正。无论是从 2.2 节还是 2.3 节中所得到的结果来看, 样品 B 和 C 的量子效率均很接近。但从发射光谱上能够观察到 B 的亮度比 C 低, 这可能是由于纳米材料结构比较松

散, 且粒径小于激发光的波长, 与体材料相比激发不够有效。样品 A 的低亮度也部分源于这个原因。

3 结 论

(1) 处于 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级寿命随粒径减小而缩短;

(2) 在立方相 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 中, $\tau_{300\text{K}} > \tau_{10\text{K}}$, 但 $\tau_{300\text{K}}^d < \tau_{10\text{K}}^d$;

(3) 从发射光谱计算处于 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的量子效率的方法更适用于小粒径的样品 ($< 8\text{ nm}$), 利用室温和低温下荧光衰减曲线计算处于 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的量子效率的方法更适用于粒径较大的样品 ($> 20\text{ nm}$)。

(4) 随着粒径的减小、表体比增加、由表面缺陷带来的无辐射通道增多, 使处于 C_2 格位 Eu^{3+} 的 5D_0 能级的量子效率降低。

(5) 对于粒径较大 ($> 20\text{ nm}$) 的纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 颗粒, 结构松散、粒径远小于激发光波长而导致的激发不够有效是其亮度低于体材料的主要原因。

参 考 文 献

- [1] LIU Chun-xu, ZHANG Jia-hua, LÜ Shao-zhe, et al (刘春旭, 张家骅, 吕少哲, 等). Acta Physica Sinica (物理学报), 2004, 53(11): 3945.
- [2] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 416.
- [3] Bhargava R N. J. Lumin., 1996, 70: 85.
- [4] PEI Yi-hui, LIU Xing-ren (裴轶慧, 刘行仁). Chinese J. Lumin. (发光学报), 1996, 17(1): 52.
- [5] CHEN Bao-jiu, WANG Hai-yu, HUANG Shi-hua (陈宝玖, 王海宇, 黄世华). Acta Optica Sinica (光学学报), 2001, 21(6): 762.
- [6] Song H W, Chen B J, Peng H S, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 1776.
- [7] LI Yu-lin (李玉林). Chinese Rare Earths (稀土), 1999, 20: 2.
- [8] Ranson R M, Evangelou E, Thomas C B. Appl. Phys. Lett., 1998, 72(21): 2663.
- [9] Jia M L, Zhang J H, Lu S Z, et al. Chemical Physics Letters, 2004, 384: 193.

Quantum Efficiency of the 5D_0 Level of Eu^{3+} at C_2 Site in Cubic Nanocrystalline Y_2O_3

MENG Qing-yu^{1,2}, CHEN Bao-jiu^{1*}, XU Wu^{1,3}, WANG Xiao-jun¹, XIE Yi-hua¹, LAI Hua-sheng^{1,4}, DI Wei-hua¹, REN Guo-zhong¹, ZHAO Xiao-xia¹, YANG Yan-min¹

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 Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China
3. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
4. Jiangxi South Rare-Earth High-Tech. Co., Ltd. Ganzhou 341000, China

Abstract In the present the authors are trying to work out how the quantum efficiency depends on the nanocrystalline size. Cubic nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ samples were prepared by chemical self-combustion. The bulk $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ was obtained by annealing the nanocrystalline at 1 000 °C for 2 h. The emission spectra, XRD and fluorescence decay showed that the emission intensities are increased and fluorescence decay becomes slow with an increase in particle diameter of the samples. Two routes were used to estimate the quantum efficiency of the 5D_0 level of Eu^{3+} at C_2 site. The quantum efficiencies of 5D_0 level of Eu^{3+} at C_2 site in the samples depend on the nanocrystalline sizes. Finally, a detailed discussion about these two approaches for estimating the quantum efficiencies was made.

Keywords Quantum efficiency; Fluorescence decay; Nanocrystalline; $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

(Received May 28, 2005; accepted Aug. 28, 2005)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者,本刊要求作者重写,这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文,要求言简意明、确切地论述文章的主要内容,英文摘要应与中文摘要一致,且不加评论和补充解释。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息,包括四个要素,即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素,例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下,英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围,以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据,如检测限、相对标准偏差等;结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单,尽量采用被动式,通常应有 10 个左右意义完整、语句顺畅的句子。英语词数以 150 至 200 个为宜,不能太短;也不要太长。用计算机单面隔行打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容,换言之,摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论,不得简单重复题名中已有的信息;不用非公知公用的符号和术语;不用引文,除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号,除相邻专业的读者也能清楚地理解外,在首次出现时必须加以说明,例如用括号写出全称。