

# 纳米 $Y_2O_3: Eu^{3+}$ 荧光强度降低的 J-O 理论分析<sup>①</sup>

张伦<sup>②</sup> 罗宏雷 俞先妙 郭庆文

(中国矿业大学南湖校区理学院物理系 江苏省徐州市三环南路 221116)

**摘要** 用均相沉淀法制备了纳米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  样品。归纳了纳米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  荧光强度降低的原因及提高途径。应用 Judd-Ofelt 理论从  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  的发射光谱编程计算了纳米与微米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  的跃迁强度参数之比  $\Omega_2/\Omega$ , 比值均小于 1, 这表明纳米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  颗粒的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  电偶跃迁几率比微米材料小,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁几率小则 612nm 的荧光强度低。因此纳米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  颗粒的荧光强度较微米材料低。

**关键词** 纳米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$ ; 发射光谱; Judd-Ofelt 参数; 荧光强度

**中图分类号**: O482.31; O657.61

**文献标识码**: A

**文章编号**: 1004-8138(2011)02-0631-05

## 1 引言

微米级铕掺杂的氧化钇( $Y_2O_3: Eu^{3+}$ )是广泛应用于荧光灯、投影电视显像管、计算机终端显示和场发射显示等领域的红色荧光粉<sup>1,2</sup>。随着纳米科技的发展,诸如元件的小型化、高集成、高密度存储等要求材料尺寸日益减小,纳米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  因在光、电等方面展现的新性能而备受关注。然而众多研究表明<sup>3-6</sup>: 一般情况下稀土掺杂( $Eu^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}$  等)的纳米晶材料的荧光强度比体材料的荧光强度低。因此如何提高纳米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  的荧光强度一直是人们关注的焦点问题,陆续有报道说通过表面包膜处理<sup>7</sup>、离子共掺杂( $Li^+$  和  $Na^+, Sr^{2+}$  和  $K^+$ )<sup>8</sup>、单掺不同金属粒子( $Ag^+, K^+, Mg^{2+}$  等)<sup>9,10</sup>、添加表面活性剂<sup>10</sup>等方法可以在一定程度上提高纳米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  的荧光强度。

如上所述,研究者已从诸多方面探讨了纳米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  的荧光强度的增强途径,本文则应用 Judd-Ofelt 理论初步探讨其荧光强度降低的原因。J-O 理论用于稀土发光体的 J-O 参数、能级间的跃迁几率、辐射寿命等参量的定量计算<sup>11-15</sup>,有研究者<sup>12,13</sup>应用该理论从发射光谱获得跃迁强度参数,获得材料微观结构信息。在此,本文从  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  的发射光谱编程计算了纳米与微米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  的跃迁强度参数  $\Omega_2$  和  $\Omega$  的比值,发现纳米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  的跃迁几率降低。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

JEM-200CX 型高分辨透射电镜(TEM, 日本日立公司); X-Pert Pro 型 X-射线衍射仪(XRD, 荷兰飞利浦公司); F-4500 型光谱仪(日本日立公司)。99.99% 的  $Y_2O_3$  和  $Eu_2O_3$ , 硝酸、尿素。所用试剂都是分析纯。实验用水为去离子水。

① 浙江省自然科学基金资助(101020)

② 联系人, 电话: (0516) 83899602(宅); 手机: (0) 13813284601; E-mail: zhanglun05@163.com

作者简介: 张伦(1978-), 女, 安徽省寿县人, 讲师, 主要从事稀土掺杂的纳米发光材料研究工作。

收稿日期: 2010-06-03; 接受日期: 2010-07-22

## 2.2 样品制备

纳米  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  样品用均相沉淀法制得。具体过程是:将 99.99% 的  $Y_2O_3, Eu_2O_3$  按  $Eu^{3+}$  掺杂原子百分比为 5at% 的比例分别溶于分析纯的硝酸中配制  $Y(NO_3)_3$  和  $Eu(NO_3)_3$  溶液,将两种硝酸盐溶液混合,加入尿素并用去离子水稀释至一定浓度。将混合液搅拌均匀后置于  $80^\circ C$  恒温水浴中加热 4h,再于冷水中猝冷,然后在  $5000r/min$  下离心 20min,超声水洗 3 次,所得沉淀在  $120^\circ C$  烘干,于  $450^\circ C$  预烧 2h。最后将所得物质分成几份在不同温度下煅烧得到不同粒径、不同荧光强度的纳米  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 。微米  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  是杭州大明荧光材料有限公司生产的荧光粉,作对比用。

## 2.3 测试

用 TEM 和 XRD 测定其中一样品的粒径,二者测试结果均为 50nm,TEM 照片如图 1 所示。另两个样品的 XRD 测试粒径为 29nm,36nm。用光谱仪在室温下测试样品的激发光谱和发射光谱。激发光谱的监测波长为 612nm,图 2 是 50nm 样品的发射光谱,激发波长为 260nm。图中 583nm 处为  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  跃迁,589—600nm 之间的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  是磁偶极跃迁,612nm 处的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  和 631nm 处的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  是电偶极跃迁。

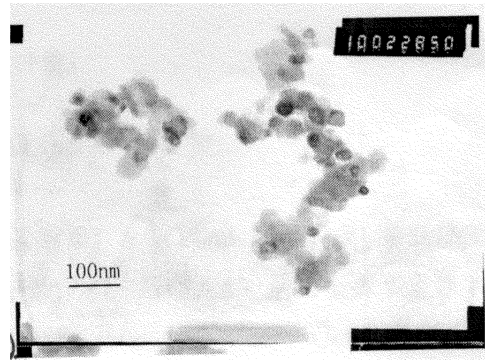


图 1 50nm 样品  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的 TEM 照片

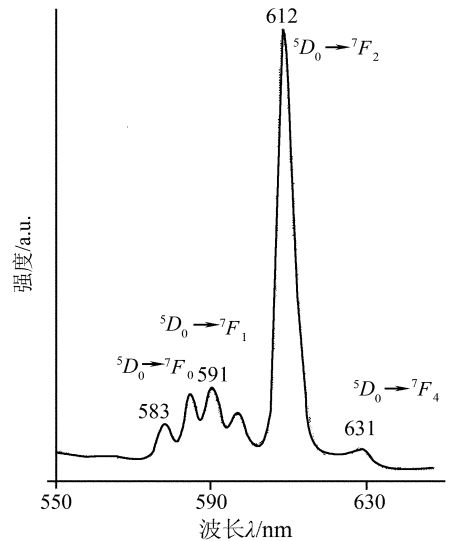


图 2 50nm 样品  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的发射光谱

## 3 J-O 理论计算分析

### 3.1 J-O 理论计算 $\Omega_2/\Omega$ 的方法

根据 J-O 理论,电偶极跃迁几率<sup>[12]</sup>可用下式计算:

$$A_{ed} = \frac{64\pi^4 e^2 \bar{\nu}_{ed}^3 n(n^2 + 2)^2}{3h 2J' + 1 9} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega \Psi J \parallel U^t \parallel \Psi' J' \rangle^2 \quad (1)$$

式中:  $e, n$ ——分别为电子电量和基质折射率;  $h$ ——Plank 常数;  $\bar{\nu}_{ed}$ ——跃迁的平均波数;  $J, J'$ ——分别为跃迁初末态的总角动量量子数;  $\Omega (t = 2, 4, 6)$ ——稀土离子光学跃迁强度参数;  $\Psi J \parallel U^t \parallel \Psi' J' \rangle$ ——约化矩阵元,通常不随基质改变。其中  $e, \bar{\nu}_{ed}$  的单位分别为  $C, m/s, cm^{-1}$ 。

磁偶极跃迁几率<sup>[12]</sup>为

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

式中:  $\bar{\nu}_{md}$ ——跃迁的平均波数;  $S_{md}$ ——磁偶极跃迁的谱线强度,一般认为对于确定的跃迁,其值与基质无关,是一个常数。

约化矩阵元采用文献[12]表中的数值(列入表 1),将其代入(1)式得到

$$A_J = \frac{64\pi^4 e^2 \bar{\nu}^3 n(n^2 + 2)^2}{3h 2J' + 1 9} \Omega \times \Psi J \parallel U^t \parallel \Psi' J' \rangle^2 \quad (3)$$

表 1  $Eu^{3+}$  离  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  跃迁的约化矩阵元

	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$
$U^{(2)}$	0.0032	0	0
$U^{(4)}$	0	0.0023	0
$U^{(6)}$	0	0	0.0002

忽略由于  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  及  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J = 2, 4, 6)$  跃迁波长的不同而导致折射率的差异, 由 (1) 式和 (3) 式得到电偶极跃迁和磁极跃迁发光强度之比

$$\frac{\int J(\nu) d\nu}{\int_{md}(\nu) d\nu} = \frac{e^2 \bar{\nu}^3 n(n^2 + 2)^2}{S_{md} \bar{\nu}_{md}} \frac{\Omega \times \Psi J \| U^i \| \Psi^i J^i)^2}{9} \quad (4)$$

根据 (4) 式, 纳米  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  电偶极跃迁和磁极跃迁发光强度之比及微米  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  相应的电、磁极跃迁强度比分别用  $S'_{21}, S_{21}$  表示:

$$S'_{21} = \frac{S'_2}{S'_1} = \frac{0.0032e^2(n^2 + 2)^2(\bar{\nu}_2)^3\Omega'_2}{9n^2S_{md}(\bar{\nu}_1)^3} \quad (5)$$

$$S_{21} = \frac{S_2}{S_1} = \frac{0.0032e^2(n^2 + 2)^2(\bar{\nu}_2)^3\Omega}{9n^2S_{md}(\bar{\nu}_1)^3} \quad (6)$$

(5) 和 (6) 式相比可得纳米与微米  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的跃迁强度参数之比  $\Omega'_2/\Omega$ :

$$\frac{\Omega'_2}{\Omega} = \frac{S_1 S'_2}{S'_1 S_2} \left( \frac{\bar{\nu}_2}{\bar{\nu}_1} \right)^3 \quad (7)$$

对照图 2 所示的发射光谱, 式中:  $S'_1, S_1, \bar{\nu}_1, \bar{\nu}$  —— 分别为纳米与微米  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  跃迁所对应的积分面积和平均波数,  $S'_2, S_2, \bar{\nu}_2, \bar{\nu}$  —— 分别为  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁对应的积分面积和平均波数。

### 3.2 编程计算纳米与微米 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的跃迁强度参数之比 $\Omega'_2/\Omega$

为了更好地计算图 2 所示的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  跃迁所对应的积分面积, 需要将交叠的发射峰分解成分离的单峰。编写程序分解拟合图 2 所示的发射光谱曲线, 拟合结果如图 3 所示, 最高曲线是原始发射光谱曲线的拟合曲线, 它是由 8 条高斯曲线叠加而成, 从左到右依次为高 1—高 8, 其中高 2—高 4 对应  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  跃迁, 高 5—高 7 对应  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁, 高 8 对应  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  跃迁。曲线的拟合误差为 142 个像素点, 相对误差为  $10^{-4}$ 。图 3 中的纵坐标表示任意强度, 横坐标表示相对波长, 实际波长范围是 580—640nm。

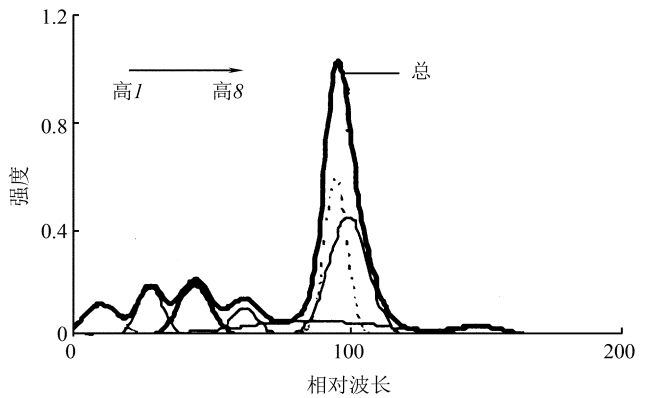


图 3 图 2 发射光谱曲线的高斯曲线拟合

编写程序将图 3 中每条高斯曲线所表示的波长与强度的关系曲线转换为波数与强度的关系曲线, 计算转换后每条曲线所围成的面积,  $S'_1, S'_2$ , 分别对应于高 2—高 4 曲线、高 5—高 7 曲线所围成的面积和。同理计算其他样品的相应积分面积。将式 (7) 中的各数据代入, 即得纳米与微米  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的跃迁强度参数之比  $\Omega'_2/\Omega$ 。计算中所用数据和计算结果列于表 2。

如表 2 所示, 3 个纳米样品与微米  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的跃迁强度参数之比  $\Omega'_2/\Omega$  分别为 0.94963, 0.83379, 0.78814, 显然都小于 1。根据 (1) 式,  $\Omega$  越小, 612nm 对应的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  电偶极跃迁几率越

小,相应材料的发光强度越低。而  $\Omega_2'/\Omega$  均小于 1 则说明纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  颗粒的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁几率比微米材料小,因此纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的荧光强度降低。这与实验测试结果一致。此前研究得到的纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的荧光强度降低的原因可归纳为:(1) 纳米晶更容易吸附  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,增加了对外辐射的吸收和反射。(2) 纳米晶粒粒径越小,散射系数越大,荧光强度越小。(3) 纳米晶粒径小,比表面积大,且表面的 Y (Eu)—O 悬空键增多,形成了许多非辐射弛豫中心,导致非辐射跃迁增强,荧光强度急剧减小。基于上述原因研究者对纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  进行了表面修饰、掺杂金属离子等,一定程度上提高了纳米晶的荧光强度。本工作计算结果表明纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁几率降低,进一步揭示了其荧光强度降低的原因,同时期待有增强纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的荧光强度的新途径。

表 2 纳米与微米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的跃迁强度参数之比  $\Omega_2'/\Omega$

样品	$\bar{\nu}'_1(\bar{\nu}_1)$	$\bar{\nu}'_2(\bar{\nu}_2)$	$S'_1(S_1)$ ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	面积 2' 面积 3' 面积 4'	$S'_2(S_2)$ ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	面积 5' 面积 6' 面积 7'	$\Omega_2'/\Omega$
29nm	0.0016840	0.00163345	$9.51 \times 10^{-6}$	$3.18 \times 10^{-6}$ $4.33 \times 10^{-6}$ $2.00 \times 10^{-6}$	$2.528 \times 10^{-5}$	$5.68 \times 10^{-6}$ $8.56 \times 10^{-6}$ $1.10 \times 10^{-5}$	0.94963
36nm	0.0016835	0.00163319	$1.04 \times 10^{-5}$	$3.47 \times 10^{-6}$ $4.46 \times 10^{-6}$ $2.50 \times 10^{-6}$	$2.435 \times 10^{-5}$	$8.17 \times 10^{-6}$ $5.68 \times 10^{-6}$ $1.05 \times 10^{-5}$	0.83379
50nm	0.0016832	0.00163319	$2.11 \times 10^{-5}$	$6.75 \times 10^{-6}$ $6.98 \times 10^{-6}$ $7.42 \times 10^{-6}$	$4.67 \times 10^{-5}$	$1.63 \times 10^{-5}$ $1.85 \times 10^{-5}$ $1.19 \times 10^{-5}$	0.78814
$\mu\text{m}$	0.0016838	0.00163345	$3.94 \times 10^{-5}$	$1.38 \times 10^{-5}$ $1.77 \times 10^{-5}$ $7.83 \times 10^{-6}$	0.0001103	$2.74 \times 10^{-5}$ $5.18 \times 10^{-5}$ $3.10 \times 10^{-5}$	

## 4 结论

用均相沉淀法制备了纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  样品,对样品做了 TEM、XRD、激发光谱和发射光谱测试。归纳了纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光强度降低的原因及提高途径。应用 Judd-Ofelt 理论从  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱编程计算了纳米与微米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的跃迁强度参数之比  $\Omega_2'/\Omega$ ,分别为 0.94963, 0.83379, 0.78814, 显然比值均小于 1,这表明纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  颗粒的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁几率比微米材料小,因此纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  颗粒的荧光强度降低。

## 参考文献

- [1] 李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化工出版社, 2003.
- [2] Schmechel R, Kennedy M, Von Seggem H *et al.* Luminescence Properties of Nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  in Different Host Materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**(3): 1679—1686.
- [3] 张伦.  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米荧光粉的制备、表征及光学性能的研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2005.
- [4] 郭焯.  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  纳米发光材料溶剂热制备及其发光性能研究初探[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [5] 石士考, 周济. 稀土掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶发光材料的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2005, **24**(5): 55—58.
- [6] 孟庆裕, 陈宝玖, 赵晓霞等.  $\text{Ag}^+$  掺杂的立方相  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  纳米晶体粉末发光强度研究[J]. 物理学报, 2006, **55**(5): 2623—2627.
- [7] 李强, 高濂, 严东生. 纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  粉体荧光强度的增强[J]. 无机材料学报, 1998, **13**(6): 899—902.
- [8] 孙宝娟, 宋宏伟, 吕少哲等. 共掺杂对  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶结构和发光性质的影响[J]. 发光学报, 2004, **25**(6): 715—720.
- [9] 冯一飞, 许洁, 迟彩霞等. 掺杂对纳米晶  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光性质影响的研究[J]. 长春理工大学学报, 2007, **30**(2): 87—89.

- [10] 冯一飞, 魏长平, 管宏伟等. 掺杂表面活性剂及金属离子对纳米  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  粉体的发光性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2006, **24**(增): 78—81.
- [11] Kaminskii A A. *Laser Crystals*[M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Printed in Germany, 1981.
- [12] 陈宝玖, 王海宇, 鄂书林等. 从  $Eu^{3+}$  发射光谱获得 J-O 参数  $\Omega_2, \Omega_4$ [J]. 光学学报, 2001, **22**(2): 139—142.
- [13] 王绩伟, 宋宏伟, 夏海平等.  $Eu^{3+}$  掺杂铈酸盐玻璃的光谱性质[J]. 发光学报, 2003, **24**(1): 81—85.
- [14] 张其土, 沐磊, 黄强等. 掺  $Er^{3+}$  硼硅酸盐玻璃的吸收光谱与 J-O 理论分析[J]. 光学技术, 2008, **34**(3): 365—368.
- [15] 谷彤昭, 朱茂华, 黄德康. 掺  $Er^{3+}$  碲酸盐玻璃的发光特性及其 J-O 理论计算[J]. 大连海事大学学报, 2004, **30**(4): 89—92.

## Analysis of the Fluorescence Intensity Decrease of Nanocrystalline $Y_2O_3: Eu^{3+}$ Based on the J-O Theory

ZHANG Lun LUO Hong-Lei YU Xian-Miao GUO Qing-Wen

(School of Physics, Department of Science, South Lake District Campus, University of Chinese Mining Industry, Xuzhou, Jiangsu 221116, P. R. China)

**Abstract** Different sizes of nanocrystalline  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  were prepared by the homogeneous precipitation method. The influence of the nano particle size on the its fluorescence intensity were studied. According to Judd-Ofelt (J-O) theory, the ratio of the transition intensity parameters  $\frac{\Omega_2}{\Omega_4}$  between the nanocrystalline  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  and the bulk material were calculated from the emitting spectra of  $Eu^{3+}$  ions by computer programs. All the ratio less than one indicates that the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  transition probability of the nanocrystalline  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  is smaller than that of the bulk material. Low  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  transition probability causes light fluorescence intensity of 612nm. Thus the fluorescence intensity of nanocrystalline  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  is lower than that of bulk material.

**Key words** Nanocrystalline  $Y_2O_3: Eu^{3+}$ ; Emitting Spectra; J-O Parameters; Fluorescence Intensity

1980多种核心  
期刊从12400  
多种中文期刊  
中脱颖而出

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编  
北京大学图书馆馆长朱强等主编  
北京大学出版社出版

各学科5500多  
位专家参加了  
审查工作, 评议  
指标高达80种

### 《中文核心期刊要目总览》(2008)

#### 化学/晶体学类核心期刊一览表

序号	刊名	序号	刊名	序号	刊名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析试验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		