

纳米 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 中 Judd-Ofelt 参数的实验确定*

刘春旭[†] 张家骅 吕少哲 刘俊业

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 激发态物理国家重点实验室, 长春 130033)

(2004 年 1 月 7 日收到, 2004 年 3 月 16 日收到修改稿)

报道用 Judd-Ofelt 理论研究立方相纳米晶 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 材料在 77K 下的光谱性质. 以几乎不受周围晶场环境影响的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁为参考, 利用 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁, 从实验上确定强度参数 $\Omega_2(\lambda = 2, 4)$. 发现纳米 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 材料晶场强度参数 Ω_λ 随纳米晶粒径的变化而改变, 与体材料相比有显著的不同. 随微晶粒径减小, 发射能级 5D_0 的寿命变短、量子效率降低. 这是因为微晶粒径越小, 量子限域效应越强, 表体比越大, 在无序体调制的表面上表面缺陷作用增强而引起的. 对电荷 ($Eu^{3+} - O^{2-}$) 迁移态和多声子过程另外两种无辐射通道也进行讨论.

关键词: 纳米 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$, 强度参数, 辐射与无辐射弛豫, 量子效率

PACC: 7865M, 7855, 7125W

1. 引 言

稀土掺杂氧化物在高清晰度投影电视(HDPTV)和平板显示等领域^[1-4]的应用, 使其受到了广泛的注意和研究. 稀土倍半氧化物 Gd_2O_3 通常有两种结晶形态, 1250°C 以上的单斜相和低于它的立方相. 在单斜相的 C_s 对称性下有 A, B 和 C 三种不同发光中心. 在立方相有 C_2 和 S_6 两种不同格位发光中心. 我们已经报道了对纳米 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 材料单斜相和立方相不同发光中心光谱性质以及用选择激发等光谱技术对 C_s 对称下 A, B 和 C 三种不同发光中心间能量传递的研究. 用 Judd-Ofelt 理论计算各种化合物和复合体的晶场强度参数 Ω_λ 已有许多报道^[5-8], 但关于纳米材料方面的报道则较少. 本文报道立方相纳米 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 材料在 77K 下, 以几乎不受周围晶场环境影响的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁为参考, 利用 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁从实验上确定强度参数 $\Omega_\lambda(\lambda = 2, 4)$. 发现纳米 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 材料晶场强度参数 Ω_λ 随纳米晶粒径的变化而改变, 与体材料相比有显著的不同. 随微晶粒径减小发射能级 5D_0 的寿命变短、量子效率降低. 这是因为微晶粒径越小, 量子限域效应

越强, 表体比越大, 在无序体调制的表面上表面缺陷作用增强而引起的. 对电荷 ($Eu^{3+} - O^{2-}$) 迁移态(CTS)和多声子过程也进行了讨论.

2. 样品及测量

用类似燃烧法的操作, 把 Gd_2O_3 , Eu_2O_3 ($Eu/Gd = 5\%$) 溶于硝酸溶液, 在马复炉中加热到 500°C, 然后分别在 600°C, 800°C 和 1000°C 退火, 就制成了样品 1, 2 和 3. 并且用 x 射线衍射对其结构及尺寸进行表征.

光谱和衰减曲线测量的激发光源为 YAG: Nd 激光器的三次谐波(355nm), 重复频率为 10Hz. 用 Spex-1403 双光栅单色仪进行分光, 经过 Boxcar 积分器进行门控取样信号平均.

3. 结果与讨论

3.1. x 射线衍射

图 1 为样品的 x 射线衍射谱图. 图 1 谱线 a 到 d 分别为 $Gd_2O_3 : Eu$ 未退火样品和不同温度(600°C, 800°C, 1000°C)退火样品 1, 2 和 3 的 x 射线衍射谱图. 样品均为立方相. 谱线 b 到 c 显著地变窄表明随

* 国家自然科学基金(批准号: 50172047, 10174078, 10274083 和 60308008)资助的课题.

[†]E-mail: zcliu@ciomp.ac.cn

退火温度升高,晶粒尺寸逐渐增大.从这个 x 射线衍射谱,用 Scherrer 公式 $D = k\lambda/B\cos\theta$ 可以算出样品 1、2 和 3 的平均粒径分别为 15、23 和 135nm.

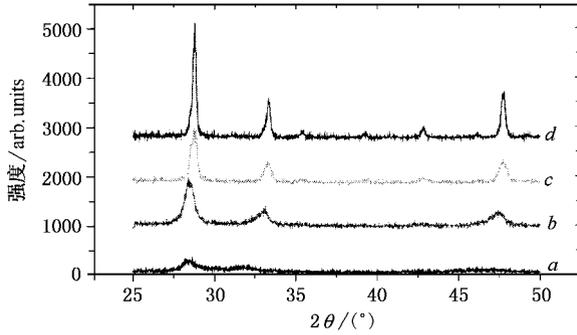


图 1 x 射线衍射谱图. 谱线 a 为未退火;谱线 b 为样品 1 (15nm);谱线 c 为样品 2(23nm);谱线 d 为样品 3(135nm)

3.2. 荧光光谱

图 2 为 YAG :Nd 激光器的三次谐波 355nm 激光激发,77K 温度下三种不同粒径 $Gd_2O_3 :Eu^{3+}$ 样品的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j (j = 0, 1, 2, 3, 4)$ 发射光谱.从图 2 确定的能级情况见表 1.在图 2 中从谱线 c 到 a 样品平均粒径从 135nm 变为 15nm,谱线逐渐加宽. $Eu^{3+} (4f^6)$ 离子具有偶数电子,所以 1) $J = 0 \rightarrow J' = 0$ 是禁戒的, 2) $J = 0 \rightarrow$ 奇数 J' 是弱跃迁, 3) $J = 0 \rightarrow$ 偶数 J' 是强跃迁.所有这些 $f \rightarrow f$ 跃迁都是轻度电偶极禁戒的.然而,通过“ J -混合”可以使这些选择定则适当

地放宽.所以尽管 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 发光非常弱,跃迁还是可以被观测到.图 2 中这些 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁分别在 $17266, 17230$ 和 $17232cm^{-1}$,表明在这三个样品分别只有一种发光中心.在任何情况下 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁都是电偶极禁戒的,而从磁偶极获得强度.这个跃迁强度不受任何周围环境的影响,所以在强度参数计算中作为参考. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁是“超敏感”的,亦即与局域电场、局域对称性有密切关系.图 2 中从样品 3(图 2 谱线 c)到样品 1(图 2 谱线 a)最显著的变化是随粒径变小,谱线逐渐加宽,特别是对于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁.这种宽化有两个原因:1) 纳米晶的尺寸分布; 2) 量子限域效应.由于在图 1 中没有发现任何与杂质对应的 x 射线衍射峰,可以断定这种宽化与杂质无关.

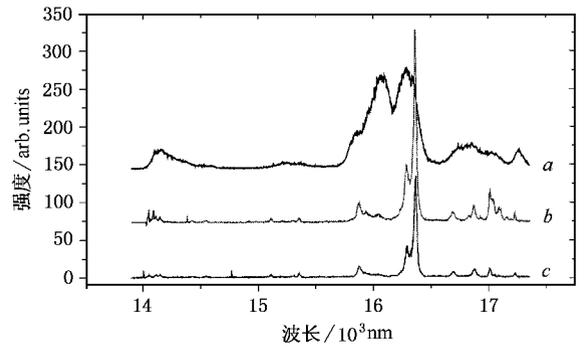


图 2 355nm 激发下纳米 $Gd_2O_3 :Eu^{3+}$ 的 77K 发射光谱. 谱线 a 为样品 1(15nm);谱线 b 为样品 2(23nm);谱线 c 为样品 3 (135nm)

表 1 纳米 $Gd_2O_3 :Eu^{3+}$ 中 77K 下发射光谱观测到的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ 跃迁能量和重心

	样品 1(15nm)		样品 2(23nm)		样品 3(135nm)	
	能量	重心	能量	重心	能量	重心
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17266		17230		17232	
7F_1	17016		17011		17010	
	16861	395	16874	374	16887	368
	16736		16682		16694	
7F_2	16290		16365		16367	
	16103		16283		16283	
	16062	1184	16050	1125	16050	1105
	15875		15954		16048	
			15871		15885	
7F_3	15366		15364		15364	
	15220	1973	15324	1972	15309	1974
			15220		15226	
			15123		15130	
7F_4	14589		14561		14774	
	14519		14443		14554	
	14376	2913	14162	2988	14444	2902
	14172		14124		14128	
	14111		14102		14060	
		14059		14019		

在立方相 Gd_2O_3 和 Y_2O_3 基质中 Eu^{3+} 离子占据 S_6 和 C_2 两种格位, 比率约为 1:3. 由于 S_6 格位有反演对称性, 只有磁偶极跃迁被允许. C_2 格位没有反演对称性, 磁偶极跃迁和电偶极跃迁都是允许的. 发射光谱中只有 11% 来自占据 S_6 格位的 Eu^{3+} 离子^[3]. 基于本文所分析的问题, 下面的讨论中不再考虑两种格位的区别.

3.3. Judd-Ofelt 参数的计算

$4f \rightarrow 4f$ 跃迁强度参数计算在许多理论中都有很好的描述^[5-8]. 这种 $J \rightarrow J'$ 跃迁的 Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) 参数含有受迫电偶极矩和动力学耦合机理的贡献. 它们可以从结构数据理论上确定或从吸收或发射光谱实验上确定. Ω_λ 只与离子本身的性质及周围环境有关, 与 J 无关, 即与具体的跃迁能级无关. 研究辐射对去布居能级 5D_0 以及发射量子效率的贡献对考查 Eu^{3+} 发光行为非常重要. 由于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁几乎完全不受晶场局域环境的影响, 在这里的计算中作为参考. 利用 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁从实验上确定强度参数 Ω_λ ($\lambda = 2, 4$). 自发发射的 Einstein 系数^[6]为

$$A_{0 \rightarrow \lambda} = \frac{4e^2 \omega^2}{3\hbar c^3} \chi \sum_{\lambda=2,4} \Omega_\lambda \langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_J \rangle^2, \quad (1)$$

式中 $\chi = n_\lambda(n_\lambda^2 + 2)/9$ 为一个 Lorentz 局域场修正, n_λ 可以从单项 Sellmeier 方程得到^[9]

$$\frac{1}{n_\lambda^2 - 1} = \frac{-A}{\lambda^2} + B, \quad (2)$$

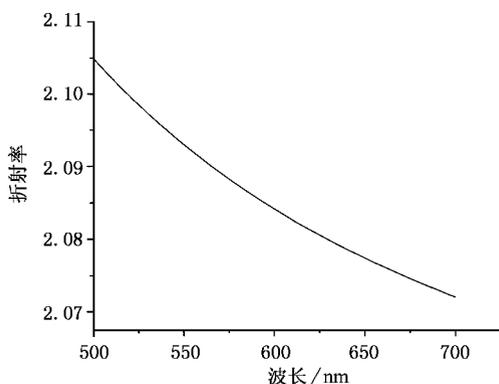


图3 Gd_2O_3 中折射率与波长的关系

式中 $A = 62 \times 10^{-16} m^2$, $B = 0.3163$, 见图 3. 平方约化矩阵元 $\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_J \rangle^2$ 可由文献^[10]得到. $A_{0 \rightarrow \lambda}$ 可从下述关系得到

$$A_{0 \rightarrow \lambda} = A_{0 \rightarrow 1} \frac{S_{0 \rightarrow \lambda} \sigma_\lambda}{S_{0 \rightarrow 1} \sigma_1}, \quad (3)$$

$S_{0 \rightarrow \lambda}$ 为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$ 跃迁的光谱面积, σ_λ 为 $0 \rightarrow \lambda$ 跃迁的能量重心 (energy barycenter), $A_{0 \rightarrow 1}$ 为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁的 Einstein 系数. 磁偶极算符为

$$\mathcal{M} = \frac{e}{2m} \sum_i (l_i + 2s_i) = \frac{e}{2m} (L + 2S).$$

两个相同宇称态间磁偶极算符矩阵元可写成^[5,6]

$$\begin{aligned} & \langle f^N \Psi J J_z | (L + 2S)_q | f^N \Psi' J' J'_z \rangle \\ &= (-1)^{J-J_z} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} \\ & \times (\langle f^N \Psi | J | L + 2S | \langle f^N \Psi' | J' \rangle). \quad (4) \end{aligned}$$

通过对 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁算符矩阵元 $\langle {}^5D_0 \| L + 2S \| {}^7F_1 \rangle$ 计算 Eu^{3+} 离子相关能级的中间耦合本征波函数^[12]为

$$\begin{aligned} |{}^5D_0\rangle &= -0.2381 |{}^7F\rangle - 0.1969 |{}^5D\rangle \\ &+ 0.6893 |{}^5D'\rangle - 0.5390 |{}^5D''\rangle, \\ |{}^7F_1\rangle &= 0.9742 |{}^7F\rangle - 0.0027 |{}^5P\rangle \\ &+ 0.0052 |{}^5D\rangle + 0.1472 |{}^5D'\rangle \\ &- 0.1645 |{}^5D''\rangle + 0.0263 |{}^5F\rangle \\ &+ 0.0162 |{}^5F'\rangle, \quad (5) \end{aligned}$$

那么 $A_{0 \rightarrow 1}$ 可表为

$$A_{0 \rightarrow 1} = 10^{-42} \nu^3 n^3 \frac{(L + 2S)^2}{g_J}, \quad (6)$$

式中平方矩阵元 $(L + 2S)^2$ 可从上面计算得到^[13], g_J 为激发态的统计权重 $(2J + 1)$ ^[14], ν 为跃迁频率. 计算结果见表 2. 从表 2 可以看到 Ω_2 和 Ω_4 反映了随纳米晶粒径不同引起的晶场变化. 我们目前还未看到关于 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 体材料 Judd-Ofelt 参数的报道. 除了离子半径 ($R_{Gd^{3+}} = 0.094 nm$, $R_{Eu^{3+}} = 0.090 nm$) 不同外, 对相同晶相的 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 与 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 许多方面基本相同. 从表 2 可以看到, 纳米 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ 的 Ω_λ ($\lambda = 2, 4$) 与体材料 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 的不同. 这种不同是由于: 1) 纳米材料的量子限域效应; 2) 无序体调制的表面上缺陷引起的表面效应. 基质电子能级结构的变化^[15]. 按照 Eu^{3+} 离子的选择定则, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ 跃迁是禁戒的, 这种近红外发光 ($\approx 850 nm$) 非常弱, 因此 Ω_6 不能从这个实验确定. 估计 $\Omega_6 < 5 \times 10^{-21} cm^2$ ^[11].

表 2 纳米 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 和体材料 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的一些数据

		$\Omega_2/10^{-20} \text{cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20} \text{cm}^2$	τ/ms	$\eta/\%$	文献
$Gd_2O_3:Eu^{3+}$	样品 1(15nm)	8.18	5.00	0.05	4.6	本工作
	样品 2(23nm)	5.13	3.63	0.08	5.4	本工作
	样品 3(135nm)	7.74	5.66	0.22	23.6	本工作
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	体材料	6.31	0.66			[11]

3.4. 5D_0 能级的寿命

从表 2 可以看出,从样品 3 到样品 1 随纳米晶粒径从 135nm 减小到 15nm,去布居能级 5D_0 的寿命从 0.22ms 缩短到 0.05ms.对图 2 中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 每组发射光谱中较强发射峰进行荧光衰减

测量,相应的峰值位置和寿命列于表 3.结果表明,对 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 中的每一个发射,随样品粒径逐渐减小,发光寿命逐渐变短.这些结果及纳米发光材料的开创性工作所报道的与体材料相比,发光寿命缩短 5 个数量级,发光效率达到 18% 的结论^[16]还是一致的,虽然没短到 5 个数量级.

表 3 纳米 Gd_2O_3 一些能级的衰减时间

	样品 1(15nm)		样品 2(23nm)		样品 3(135nm)	
	$/\text{cm}^{-1}$	$/\text{ms}$	$/\text{cm}^{-1}$	$/\text{ms}$	$/\text{cm}^{-1}$	$/\text{ms}$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17260	0.221 ± 0.002	17221	0.201 ± 0.001	17221	1.403 ± 0.011
7F_1	16830	0.235 ± 0.002	17002	0.208 ± 0.001	17016	0.932 ± 0.004
7F_2	16314	0.258 ± 0.002	16373	0.966 ± 0.004	16373	1.048 ± 0.005
7F_3	15366	0.228 ± 0.002	15881	0.967 ± 0.004	15881	1.020 ± 0.005
7F_4	14172	0.210 ± 0.002	14061	0.935 ± 0.005	14129	1.064 ± 0.007

3.5. 5D_0 能级的量子效率

量子效率 η 的定义为 Eu^{3+} 离子发射的光子数与其吸收光子数之比.是辐射与无辐射过程相互竞争而最后达到平衡的结果.寿命 τ 和辐射 A_R 、无辐射 A_{NR} 速率有如下关系:

$$A_T = \frac{1}{\tau} = A_R + A_{NR}, \quad (7)$$

式中辐射速率 A_R 可由对每个 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁速率求和求得

$$A_R = \sum_j A_{0-j}, \quad (8)$$

则发射能级 5D_0 的量子效率为

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}}. \quad (9)$$

根据(9)式,最后得到三个样品的量子效率分别为 4.6%、5.4% 和 23.6%,见表 2.表明随微晶粒径减小,量子效率逐渐降低.因为微晶粒径越小,表体比越大,表面缺陷增多将增强无辐射通道,导致量子效率降低. 5D_0 能级向 7F 多重能级的另一个无辐射通道是 $Eu^{3+}-O^{2-}$ 引起的 CTS,具有一个激活能

$$A'_{NR} = A_{CTS} \exp(-\Delta E_i/kT), \quad (10)$$

式中 A_{CTS} 为 CTS 向 7F_J 能级的去布居速率.对给定的稀土离子 CTS 的能级位置取决于配位场的电负性.对 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 样品 CTS 的位置约为 42000cm^{-1} (238nm).基质晶格的振动可以使稀土离子周围的电场发生改变,产生多声子无辐射弛豫现象.多声子无辐射弛豫的速率可以写为

$$A_{mp} = A_{mp}(0) \prod_i [1 + \bar{n}_i]^{p_i}, \quad (11)$$

$A_{mp}(0)$ 为 0K 时速率常数, p_i 为所涉及的声子数, \bar{n}_i 为第 i 个声子模的 Bose 热平均占据数.对 CTS 和多声子弛豫两种无辐射过程与量子效率的关系我们将在别处详细报道.另外,对高掺杂能浓度 ($> 3\text{mol}\%$) 必须考虑交叉弛豫过程 $Eu^{3+}(^5D_1) + Eu^{3+}(^7F_0) \rightarrow Eu^{3+}(^5D_0) + Eu^{3+}(^7F_3)$ 对能级的辐射和无辐射过程两个竞争过程的影响.

4. 结 论

用 Judd-Ofelt 理论分析和计算三种不同粒径纳米 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 样品的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 77K

温度下发射光谱. 发现晶场强度参数 Ω_λ 随晶场环境的变化而变. 发射能级 5D_0 的量子效率随微晶粒径减小而降低. 这是因为微晶粒径越小, 表体比越

大. 表面缺陷增多将增强无辐射通道, 导致量子效率降低. 本文考虑了 CTS 和多声子弛豫两种无辐射过程对量子效率的影响.

- [1] Gsehneider K and Eyring L 1979 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth* vol 3 (Amsterdam : North-Holland) p337
- [2] Dexpert-Ghys J , Faucher M and Caro P 1981 *Phys. Rev. B* **23** 607
- [3] Buijs M , Meyerink A and Blasse G 1987 *J. Lumin.* **37** 9
- [4] Peng H S *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2875 [in Chinese] 彭洪尚等 2002 *物理学报* **51** 2875]
- [5] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [6] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [7] Kodaïre C A , Brito H F , Malta O L and Serra O A 2003 *J. Lumin.* **101** 11
- [8] Huang S H 1983 *Chin. J. Lumin.* **4** 1 [in Chinese] 黄世华 1983 *发光与显示* **4** 1]
- [9] Medenbach O , Dettmar D , Shannon R D , Fischer R X and Yen W M 2001 *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.* **3** 174
- [10] Carnall W T , Crosswhite H and Crosswhite H M 1977 *Energy Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃* Argonne National Laboratory Report , unnumbered
- [11] Krupke W F 1966 *Phys. Rev.* **145** 325
- [12] Ofelt G S 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 2171
- [13] de Sa C F , Malta O L , de Mello Donega C , Simas A M , Longo R A , Santa-Cruz P L and da Silva E F Jr 2000 *Coord. Chem. Rev.* **196** 165
- [14] Detrio J A 1971 *Phys. Rev. B* **4** 1422
- [15] Meltzer R S , Feofilov S P , Tissue B and Yuan H B 1999 *Phys. Rev.* **20** R14012
- [16] Bhargava R , Gallagher D , Hong X and Nummikko A 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 416

Judd-Ofelt parameters determined experimentally for nanoparticles $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ *

Liu Chun-Xu[†] Zhang Jia-Hua Lü Shao-Zhe Liu Jun-Ye

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

(Received 7 January 2004 ; revised manuscript received 16 March 2004)

Abstract

The spectral properties of nanoparticles $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ have been investigated by using Judd-Ofelt theory at 77K. Intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 2, 4$) were calculated using the experimental data of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transitions by taking the magnetic dipole transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ as reference. The intensity of the transition is almost completely unaffected by the local environment. It is indicated that intensity parameter Ω_λ changes with the variation of diameter of nanoparticles $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$, dramatically different from that of the bulk material. With decreasing diameter of the nanoparticles $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ from 135 to 15nm, the quantum efficiency of the emitting level 5D_0 reduces from 23.6% to 4.6%. The smaller the diameter of nanoparticles $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$, the bigger the ratio of surface to volume and the more the surface defect. It is the enhancing of the non-radiation channels that results in the decrease of the quantum efficiency. The other two non-radiation channels, charge ($Eu^{3+} - O^{2-}$) transfer state and multiphonon nonradiative re-excitaton, were also studied.

Keywords : nanoparticle $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$, intensity parameter, radiation and nonradiation relaxation, quantum efficient

PACC : 7865M, 7855, 7125W

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50172047, 10174078, 10274083 and 60308008).

[†] E-mail : cxliu@ciomp.ac.cn