

YBO₃:Eu³⁺ 纳米晶发光特性^{*}

罗文雄[†] 黄世华[‡] 由芳田 彭洪尚

(北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

(2006 年 7 月 9 日收到, 2006 年 9 月 1 日收到修改稿)

用水热法制备了 YBO₃:Eu³⁺ 纳米材料, 通过改变其反应条件对纳米颗粒的大小和形貌进行了控制, 对其发射光谱进行分析并与体材料进行了比较. 在纳米材料中, 很大比例的稀土离子微观环境受到表面的影响, 这种影响可能使稀土离子的 Judd-Ofelt 参数 Ω_2 增大, 从而使 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₂ 的发射加强, 红色发光材料的色纯度提高.

关键词: 纳米微粒, 表面效应, 晶场参数, YBO₃:Eu³⁺

PACC: 7855, 7125W, 7125C

1. 引 言

YBO₃ 是一种良好的荧光基质材料, 它在紫外和真空紫外区域有很好的透明性, 特别是 Eu³⁺ 掺杂的 YBO₃ 具有很好的荧光发光效率. 这些优点使这类材料被用于等离子体显示器件的红色发光材料^[1]. 但是由传统的固相法制备出来的材料其发光主要是 ⁵D₀→⁷F₁ 的 591 nm 橙色发光, 而对于 ⁵D₀→⁷F₂ 的 612 nm 的红色发光则相对较弱. 这就使荧光粉的发光是橘红色, 色纯度不好. 而对于纳米发光材料来说, 由于表面效应, 表面的原子所处的晶场与内部的原子不同, 对称性降低, 就有可能产生与体材料不一样的发光光谱. 另外, 材料粒径减小、均匀性提高, 将有助于荧光粉的涂敷, 减小荧光粉表面的光散射, 有助于提高发光效率^[2,3]. 本文主要研究用水热法制备 YBO₃:Eu³⁺ 的纳米发光材料, 得到不同 pH 值条件下, 材料的形貌, 粒径大小, 发光的特点, 并与固相法制备的 YBO₃:Eu³⁺ 的发光材料进行比较, 并对纳米材料中 ⁵D₀→⁷F₂ 相对强度提高的机理进行了探讨.

2. 实 验

纳米材料的制备采用水热法. 分别将 Y₂O₃ (99.99%), Eu₂O₃ (99.99%) 溶于 HNO₃ (分析纯) 配

成 Y(NO₃)₃, Eu(NO₃)₃ 溶液备用. 量取一定体积的 Y(NO₃)₃, Eu(NO₃)₃ 溶液, 使其中 Eu 离子的摩尔百分比为 5%, 倒入烧杯, 磁力搅拌均匀, 加入稍微过量的 H₃BO₃ (分析纯), 最后用稀释的氨水调节 pH 值, 使之分别为 7, 7.5, 8. 将最终液体装移到 80 ml 的聚四氟乙烯内衬, 置于高压釜中. 将釜放在烘箱中用 160℃ 加热 12 h, 取出内衬底部白色的极细粉末, 用去离子水和乙醇清洗数遍后, 用烘箱 60℃ 烘干, 最终的产物分别标识为 a, b, c. 为了做比较, 采用固相法制备了体材料. 按摩尔比称量一定量的 Y₂O₃, H₃BO₃, Eu₂O₃ 混合均匀并研磨. 将混合物放置于坩埚, 在马福炉中 1100℃ 加热 5 h 后, 自然冷却到室温, 其产物标识为 d.

XRD 测量采用日本理学 (Rigaku) 公司生产的 D/MAX-RB X 射线衍射仪, 管压 40 kV, 管流 150 mA, Cu 靶 K α 辐射, 扫描范围是 10°—110°, 波长 $\lambda = 0.15406$ nm. 光谱的测量在室温下采用 Fluorolog-3 型荧光光谱仪. 透射电镜采用 Philips EM400T 透射电子显微镜.

3. 分析与讨论

3.1. 形貌与粒径

图 1 给出了不同实验条件下, 得到的产物的

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10374002 和 10434030) 资助的课题.

[†] 联系人, E-mail: luowenxiong@sina.com

[‡] 永久联系人, E-mail: shhuang@center.njtu.edu.cn

XRD 图, 制备出来的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的单相具有 Vaterite 结构, 这与标准卡片(JCPDF16-227)一致. 由图 1 可以看出, 与固相法相比, 水热法制备出来的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱线出现宽化, 而且不同 pH 条件下宽化的程度也不一样. 利用谢乐公式通过衍射峰的半高全宽计算得到样品的平均粒径分别为 35 nm (a), 40 nm (b) 和 60 nm (c). 图 2 为样品 (a) 和 (b) 和 (c) 透射电镜图, 放大倍数为 10 万倍. 从图中可以看出, 样品 (a) 和 (b) 都是形貌均匀的纳米片状结构, 其中 (a) 粒径范围是 30—50 nm, 样品 (b) 粒径范围是 40—50 nm, 而样品 (c) 则是均匀的球状结构, 粒径大小为 60—80 nm. 粒径的大小与形貌与反应的条件有着极其密切的关系, 不同的反应温度, 溶液的浓度和 pH 值对产物均有影响. 从本实验的结果可以看出, 在反应温度为 160°C , 浓度一定的情况下, 通过

改变 pH 值得到了不同形貌的纳米结构.

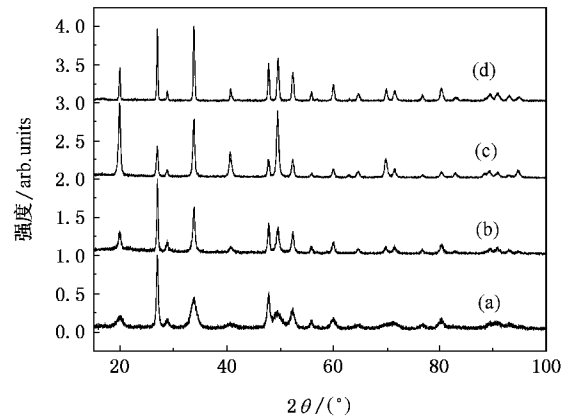


图 1 不同条件制备的样品的 XRD 图(其中 a, b 和 c 为水热法, d 为固相法)

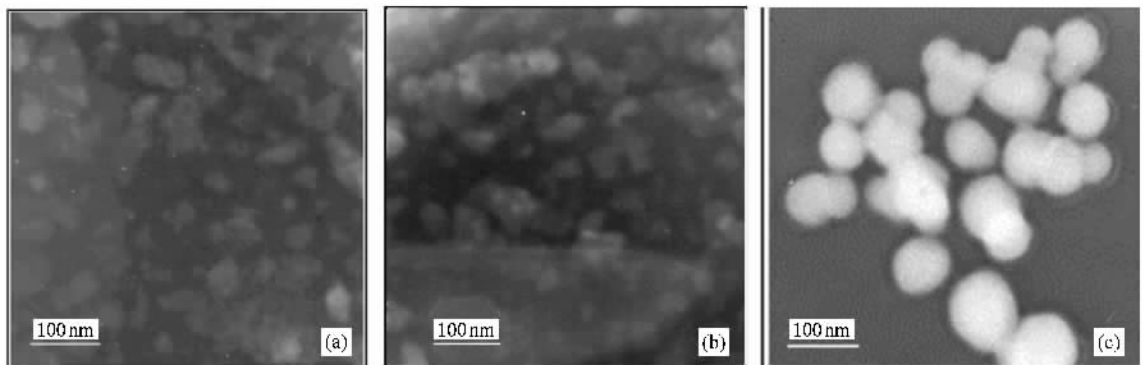


图 2 不同条件下的透射电镜显微照片

3.2. 光谱性质

图 3 为水热法制备 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 激发光谱, 从图中可以看出, 激发谱在 200 nm 到 300 nm 之间出现强的宽峰, 最大位于 260 nm 处, 属于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移带. 而在体材料中, 电荷迁移带的最大值位于 240 nm. 在 300 nm 到 550 nm 之间出现了窄峰属于 Eu^{3+} 的 $f-f$ 之间的跃迁. 整个电荷迁移带出在高能区域, 这是由于 O^{2-} 的周围有小半径、高电荷的 B^{3+} , 使得 O^{2-} 所处的势场较大所致^[4]. 图 4 为各个样品的发射光谱. 可以看出, 发射光谱主要集中在 550—720 nm 的可见光区, 由一系列锐线组成, 对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_j$ ($j=0, 1, 2, 3, 4$) 的跃迁, 其中最强的是 592 nm 的 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 的发射和 610—630 nm 范围内的 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ 发射. 从图 4 可以看出, 在体材料的发射光谱中, 位于 592 nm 的发射峰值强度最大,

612 nm 相对较弱; 而在纳米 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 中, ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ 跃迁相对强度增强. 比较各个样品的发光的相对强度, 体材料的发光强度最强, 纳米粒子则随着粒径的减小而逐渐减弱. 和大多数掺稀土纳米体系中的情况相似, 这主要是由于纳米材料大的比表面, 表面存在许多不饱和键, 表面能高, 使分立的发光中心在表面发生猝灭^[5,6]. 对于纳米颗粒, 其尺寸与光波波长比较小得多, 有利于减少光散射. 用表面活性剂对纳米微粒进行修饰, 或把纳米微粒分散在适当的玻璃和聚合物基体中^[7], 或把含有发光中心的核包覆在另一种材料的壳层内形成核壳结构, 使纳米微粒表面的电子态发生改变, 把发光中心与表面隔离, 使纳米微粒的发光性能得以提高^[8-10].

通过计算各个峰的积分面积, 求出了不同样品中 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ 与 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 发射强度之比, 如表 1 所示. 我们可以看出, 这个比值随着粒径的减小而增大. 在

体材料中, $(I(^5\text{D}_0-^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0-^7\text{F}_1))$ 为 1.37; 而纳米材料样品 a 中, 这个比值提高到 2.28. 这就是说在纳米材料中 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 的红色发光得到大大加强, 使材料发光由体材料中的橘红色变成红色, 大大提高了色纯度.

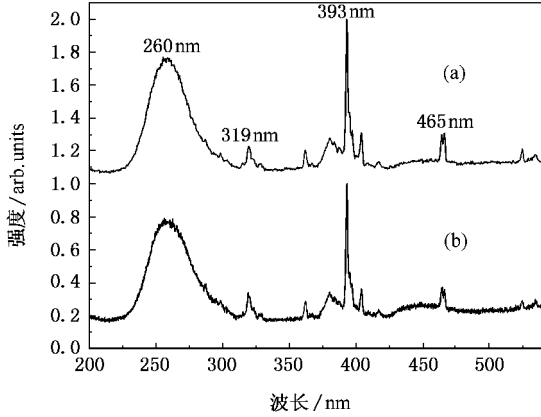


图 3 不同粒径的 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 监测 612 nm 的激发光谱, (a) 和 (b) 的粒径分别为 35 nm 和 40 nm

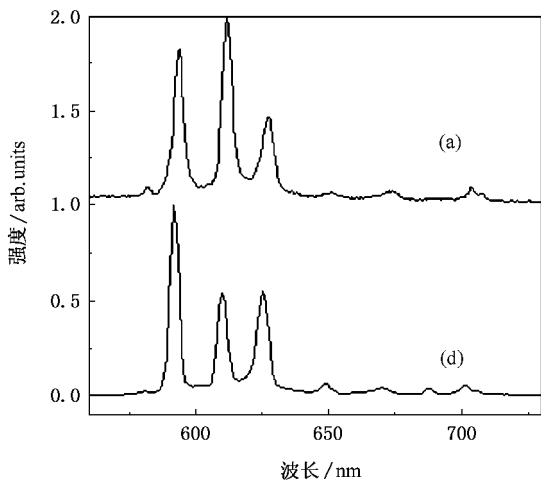


图 4 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 体材料 (d) 和纳米材料 (a) 发射光谱比较

表 1 不同粒径的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 跃迁与 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 跃迁相对强度比值

样品	$I(^5\text{D}_0-^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0-^7\text{F}_1)$
a	2.28
b	1.85
c	1.82
d	1.37

在 $\text{Eu}^{3+} 4f^6$ 组态内的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ 跃迁中, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 是磁偶极跃迁, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 是电偶极跃迁. 对于组态内的跃迁, 磁偶极跃迁是允许的, 因而受 Eu 离子周围

环境变化的影响不大, 而电偶极跃迁则是由于无对称中心的晶体场混杂了宇称相反的状态, 跃迁强度的大小取决于这种混杂的程度, 因此较强烈地受到环境变化的影响. 纳米微粒中 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 与 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 相对强度的变化是由于稀土离子所处的微观环境的变化. 在纳米微粒中, 占据靠近微粒中心格位的稀土离子具有与体材料相近的微观环境, 能级劈裂及辐射跃迁与体材料相似; 而占据靠近表面格位的稀土离子则处于一个对称性降低了的环境中. 我们可以定义一个厚度为 R 的表面层, 如果稀土离子距表面小于 R , 它的光谱将区别于体材料. 在 $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 中, 我们通过发射光谱随温度的变化估计表面层的厚度约为 $4.5 \text{ nm}^{[11]}$. 等价于表面层, 也可以认为影响稀土离子能级和跃迁的环境是周围一个半径为 R 的作用球, 如图 5 所示. 作用球全部在微粒内的稀土离子是处于微粒内部的离子, 如图中的 A , 而作用球的一部分落在微粒外的稀土离子 (如图中的 O) 是处于“表面层”内的稀土离子, 它的光谱性质将受到表面的影响. 设微粒的体积比作用球大很多, 微粒的表面可以近似为平面, 距离表面 $R-x$ 的稀土离子相当于作用球被切除了一个高度为 x 的部分 C , 也相当于在完整的作用球上加一个具有与切掉的部分相反电荷分布的 C^* . 微粒表面也可能吸附其他原子或原子团, 其效果是改变了 C^* 的电荷以及它的分布. 这样我们就可以在体材料的晶体场上加一个有效电荷在一定范围内变化的 C^* 来讨论表面层稀土离子光谱的变化. 进一步简化是用一个位于 OC 轴上的等效点电荷 q^* 来近似 C^* , 这样的模型已用于 $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 选择激发光谱的分析^[12]. 这里我们讨论它所引起的晶体参数的变化.

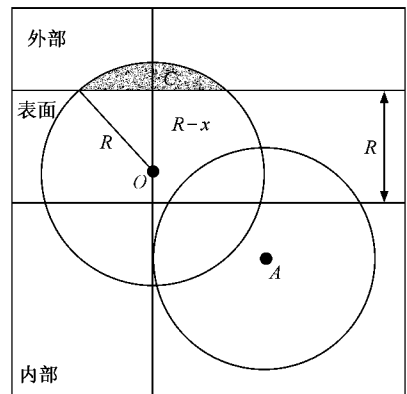


图 5 纳米微粒表面附近的稀土离子

在用 Judd-Ofelt 理论计算 $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ 跃迁强度时, 因为约化矩阵元中仅有 $(\ ^5\text{D}_0 || C^{(2)} || \ ^7\text{F}_2)$ 不为 0, 只有参数 Ω_2 影响跃迁强度, 我们只需考虑 q^* 引起的 $k = 1$ 和 3 的晶体场参数的变化. 处在表面层的离子格位对称性降低, 反演对称中心, 垂直于离子到表面的垂线 OC 的反映面和二重轴都不再是对称操作. 表面层内格位对称性最高只是 C_n 或 C_m . 按照 Judd-Ofelt 理论^[13, 14], 强度参数 Ω_2 可以表示为

$$\Omega_2 = 5 \sum_{k,q} \frac{|A_{kq}|^2}{2k+1} \Xi^2(k, 2),$$

式中, A_{kq} 是晶场参数, 求和限为 $k = 1, 3, |q| \leq k$,

$$\begin{aligned} \Xi(k, 2) &= 2 \sum_{n', l'} \chi(2l' + 1) \chi(-1)^{3+l'} \\ &\times \begin{pmatrix} 1 & 2 & k \\ 3 & l' & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \frac{4f|r|n'l' - 4f|r^k|n'l'}{\Delta(n'l')}, \end{aligned}$$

这里, $n'l'$ 是与 $4f^6$ 组态宇称相反的组态, l' 是它的角量子数, $\Delta(n'l')$ 是它与 $4f^6$ 组态的平均能量差, r 是电子与核的距离.

如果稀土离子在体材料中占据具有 C_n 和 C_m 外的其他对称性的格位, 那么, 晶场参数的奇次项中不包括 A_{10} 和 A_{30} . 在这样的纳米材料中, 对于沿主轴方向靠近表面的稀土离子, q^* 的引入使晶场参数中出现不为零的 A_{10} 和 A_{30} ,

$$A_{k0} = \frac{eq^*}{(R-x)^{k+1}},$$

e 为电子电荷, 其结果是使强度参数 Ω_2 增大:

$$\begin{aligned} \Delta\Omega_2 &= \frac{5}{3} |A_{10}|^2 \Xi^2(1, 2) \\ &+ \frac{5}{7} |A_{30}|^2 \Xi^2(3, 2) > 0, \end{aligned}$$

在其他情况下, 在以 OC 为 z 轴的坐标系中, 体材料的 A_{10} 和 A_{30} 不为 0. 在这类纳米材料中, 表面的影响使 A_{10} 和 A_{30} 发生了变化, Ω_2 既可能增大也可能减小.

Eu^{3+} 在 YBO_3 中占据 C_3 和 D_3 格位^[15], 按照前

面的分析, 在纳米材料中, 至少对于一部分占据 D_3 格位的 Eu^{3+} 离子, 强度参数 Ω_2 将会增大, 使得 $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ 发光的相对强度增大. 而且, 在形貌是片状的纳米微粒中, 如果三重轴是垂直于晶面的, 这样的稀土离子可能占据较大的比例. 从不同的粒径的发射光谱可以看出, 随着纳米微粒粒径的减小, $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ 的 612 nm 发光的相对强度逐渐增强, 这主要是由纳米材料具有大的比表面积, 而且随着粒径的减小, 比表面增大, 更多的原子占据在表面, 使更多的稀土离子的晶场受到表面的影响.

纳米微粒的晶格常数的变化也能影响强度参数. 在 YBO_3 体材料中, 影响 Ω_2 的只有 $k = 3$ 的晶场参数, Ω_2 与配位离子间的距离 R 的 4 次方成反比. 所以, 当晶格常数 a 变化时

$$\frac{d\Omega_2}{\Omega_2} = -4 \frac{dR}{R} = -4 \frac{da}{a},$$

纳米材料中, 相对于体材料晶格常数有千分之几的增大^[16], 引起 Ω_2 的变化仅为百分之一; 而且, 由于纳米材料晶格常数增大, Ω_2 应比体材料小. 因此, 我们认为纳米材料晶格常数变化引起的强度变化不是 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}$ 纳米材料相对强度变化的主要原因.

4. 结 论

用水热法制备了 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$, 通过调节 pH 值, 可以改变材料的粒径大小和形貌. 在纳米材料中, 靠近表面的稀土离子所处的格位对称性降低, 使晶场参数发生变化, 引起强度参数 Ω_2 增大, 使得 $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ 的 612 nm 的红色发光得到加强. 因而提高了发光材料的色纯度. 另一个方面, 由于表面效应, 使得表面可能成为猝灭中心, 使得发射光谱的相对强度减弱. 因而可以通过优化选择粒径的大小, 既能保证发光相对强度, 又能提高发光的色纯度.

[1] Boyer D, Bertrand G, Mahiou R 2003 *J. Lumin.* **104** 229
 [2] Kim D S, Lee R Y 2000 *J. Mater. Sci.* **35** 4777
 [3] Hong G Y, Jeon B S, Yoo Y K 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** 161
 [4] Wang S L, Lin J, Zhou Y H 2004 *Chem. J. Chinese Universities* (in Chinese) **11** [王列松、林 君、周永慧 2004 高等学校化学学报 **11**]
 [5] Zhang L D, Mou J M 2001 *Nanomaterial and Nanstructure* (Beijing: Science Press) 62 (in Chinese) [张立德、牟季美 2001 纳米材料和纳米结构(北京: 科学出版社) 62]
 [6] Peng H S, Song H W, Chen B J, Wang J W, Liu 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]
- [7] Li Q F , Huang S H , Lü S Z , Liu S M , Wang X J , Yen W M 2002 *Chin. J. Rar. Ear.* **20** 256 (in Chinese) [李庆福、黄世华、吕少哲、刘舒曼、王笑军 Yen W M 2002 中国稀土学报 **20** 256]
- [8] Stouwdam J W , Frank C J , Veggel M V 2004 *Langmuir* **20** 11763
- [9] Cao L X , Zhang J H , Ren S L , Huang S H 2002 *Applied Physics Letters* **80** 4300
- [10] Kompe K , Borchert H , Storz , J , Lobo A Adam S , Moller T , Haase M 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 5513
- [11] Lei Q S , Huang S H , Peng H S , You F T , Lü S Z 2006 *Chin. J. Lumin* **27** 388 (in Chinese) [雷全胜、黄世华、彭洪尚、由芳田、吕少哲 2006 发光学报 **27** 388]
- [12] Peng H S , Huang S H , Sun L D 2006 *J. Lumin to be published*
- [13] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [14] Liu C X , Zhang J H , Lü 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]
- [15] Yan K , Ning L X , Jin J , Zhang W W , Zhang W P , Xia S D 2001 *Chin. J. Rar. Ear.* **19** 501 (in Chinese) [闫阔、宁丽新、金健、张巍巍、张慰萍、夏上达 2001 中国稀土学报 **19** 501]
- [16] Igarashi T , Lhara M , Kusunoki T , Ohno K. , Isobe T , Senna M 2000 *Applied Physics Letters* **12** 1549

The luminescent properties of $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ nanocrystal^{*}

Luo Wen-Xiong[†] Huang Shi-Hua[‡] You Fang-Tian Peng Hong-Shang

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information , Ministry of Education , Institute of Optoelectronic Technology , Beijing Jiaotong University , Beijing 100044 , China)

(Received 9 July 2006 ; revised manuscript received 1 September 2006)

Abstract

$\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ nanoparticles have been prepared by hydrothermal method. The size and morphology of the nanoparticles were controlled by the reaction conditions. The luminescence of the nanoparticles has been investigated and compared to that of the bulk $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$. In nano-sized materials , a large portion of doped rare earth ions located at the sites with micro-environments are affected by the surface. Such an influence could enhance the Judd-Ofelt Ω_2 parameter , and hence increase the relative intensity of the $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ emission and improve the chromaticity of the red phosphor.

Keywords : nanoparticle , surface effect , crystal field parameter , $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$

PACC : 7855 , 7125W , 7125C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos : 10374002 and 10434030).

† E-mail : luowenxiong@sina.com

‡ E-mail : shhuang@center.njtu.edu.cn