

纳米 X_1 - Y_2 SiO₅:Eu³⁺ 发光光谱的理论研究^{*}

段昌奎¹⁾²⁾ 夏上达¹⁾²⁾³⁾ 张慰萍²⁾ 尹 民²⁾ 马 义²⁾

¹⁾(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

²⁾(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

³⁾(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

(1996 年 12 月 16 日收到)

从晶体结构参数和 Eu³⁺ 离子等的物性参数出发, 用 Faucher 的静电模型, 计及远程环境影响, 且用自洽求解方法确定配位离子的诱导电偶极矩, 系统地计算了纳米晶 X_1 - Y_2 SiO₅:Eu³⁺ 的晶场参数, 并延伸此模型用于跃迁强度计算. 给出了在 C₁ 对称下与实验相当一致的光谱, 且得到可用于其他性质的计算的各态波函数.

PACC: 7855

1 引 言

Y₂SiO₅ 是很好的发光基质^[1], Y₂SiO₅:Tb³⁺ 是一种很好的绿色阴极射线致荧光粉^[2], Y₂SiO₅:Eu³⁺ 在 CTDOM(coherent time-domain optical memory)方面很有应用前景^[3]. 随着合成温度不同, Y₂SiO₅ 有两种不同的晶体结构, 即 X₁ 型和 X₂ 型, 空间群分别为 P₂₁/c 和 B₂/b^[4,5]. 在这两种晶型中, Y³⁺ 有两种不同的格位 Y₁ 和 Y₂, 这 4 种格位的格位对称性都是 C₁, 但配位数各不相同. X₁ 型中两个不同格位的 Y³⁺ 的氧配位数分别为 7 和 9; X₂ 型中分别为 6 和 7. 我们曾对纳米晶 X₁-Y₂SiO₅:Eu³⁺ 的发光进行了实验研究^[6], 本文将对此实验结果进行理论分析.

在 X₁-Y₂SiO₅:Eu³⁺ 中, 发光中心 Eu³⁺ 取代 Y³⁺ 的两种格位, 我们把这两种格位称为 Eu(1) 和 Eu(2), 它们的氧配位数分别为 7 和 9. 由于其格位对称性都是 C₁, 晶场能级参数为 27 个, 强度参数达 54 个, 又由于两种格位的发光叠加在一起, 因此无法进行参量拟合. 本文从结构和物性参数出发, 依靠具体的作用模型对晶场光谱的能级和强度参数作了近似计算, 获得了基本符合实验的光谱图.

本文在计算晶场的能级参数时采用了 Faucher 的包括远程环境影响以及诱导偶极矩的自洽的静电方案^[7]. 此方案比 Reid 的方案^[8]更精细合理, 在本例的应用中, 与 Reid 方案相比, 得出了与实验较一致的能级. 我们又将 Faucher 的静电方案进行了延伸, 用于继后的晶场跃迁强度计算, 再通过引入衰减和屏蔽因子, 大大减小了强度参量 A_{1p}² (p = 1, 0, -1), 最后给出了与实验相当符合的光谱.

^{*} 国家自然科学基金及高等学校博士学科点专项科研基金资助项目.

此计算不但得到了光谱参数(强度参量个数太多,文中未列出)和光谱图,且同时得到各态的波函数,它们可用于其他性质的计算.计算中所选用的模型参数值也有明确的物理意义.

2 理论方法

2.1 Faucher 方案的特点

此方案原只用于晶体中稀土离子晶场能级参数的计算,它考虑了远程环境中各点电荷和诱导偶极矩对稀土离子晶场哈密顿量的贡献,并自洽地计算了诱导偶极矩的值.

在传统的晶场理论框架下晶场哈密顿量为

$$H_c = \sum_{k,q} A_{kq} \sum_i r_i^k C_q^{(k)}(\mathbf{r}_i) \quad (k=0,1,\cdots, \quad q=-k, -k+1, \cdots, k), \quad (1)$$

其中 $C_q^{(k)}(\mathbf{r}_i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^k(\mathbf{r}_i)$, i 为电子编号.在此模型中,晶场参数可表为

$$A_{kq} = A_{kq}(P) + A_{kq}(D), \quad (2)$$

其中 $A_{kq}(P)$ 和 $A_{kq}(D)$ 分别为环境的点电荷 $C_j e$ 和诱导偶极矩 $\mathbf{M}_j$ 的贡献.文献[7]给出

$$A_{kq}(P) = -\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} e^2 \sum_j \frac{C_j}{R_j^{k+1}} Y_q^{k*}(\alpha_j, \beta_j), \quad (3)$$

$$A_{kq}(D) = -\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} e \sum_j \mathbf{M}_j \cdot \nabla_j \left(\frac{Y_q^{k*}(\alpha_j, \beta_j)}{R_j^{k+1}} \right), \quad (4)$$

其中 (R_j, α_j, β_j) 为第 j 个配位离子的球坐标.以上两式都对环境中所有离子 j (不限于最近邻)求和.在环境整体是电中性或离子数有限的情况下,以上两式中求和均收敛.

环境中各离子的诱导偶极矩可由该离子处的极化率乘上该离子处的电场得到,即

$$\mathbf{M}_j = \bar{\alpha}_j \mathbf{E}_j. \quad (5)$$

此式对各向同性极化率情形成立(各向异性极化率可类似地考虑.本工作的计算中只考虑各向同性极化率情形),其中 j 离子处电场为

$$\mathbf{E}_j = \sum_{j'}' \nabla_{j'} \left(\frac{C_{j'} e}{R_{jj'}} \right) + \sum_{j'}' \nabla_{j'} \left[\mathbf{M}_{j'} \cdot \nabla_{j'} \left(\frac{1}{R_{jj'}} \right) \right]. \quad (6)$$

由于 j 离子处偶极矩 $\mathbf{M}_j$ 与该点的电场 $\mathbf{E}_j$ 有关,而该点的电场 $\mathbf{E}_j$ 与其他离子的偶极矩 $\mathbf{M}_{j'}$ 有关,因此(5)和(6)式必须自洽求解,两式联合可以化成 $3L$ 维的以 $\mathbf{M}_{j\nu} (j=1, \cdots, L, \nu=1, 2, 3)$ 为变量的线性方程组,其中 L 为体系的总离子数.由于晶体(以下皆对此种情况讨论)具有平移对称性,由平移对称性所联系的离子具有相同的偶极矩,故方程可化成 $3n$ 维的线性方程组,其中 n 为原胞中离子数目(若考虑空间群的非纯平移操作,还可进一步降低维度).在计算线性方程组时,对 $\sum_{j'}' \nabla_{j'} (C_{j'}/R_{jj'})$ 和 $\sum_{j'}' \nabla_{j'} \nabla_{j'} (C_{j'}/R_{jj'})$ 等求和的计算采用了 Ewald 方法,详见文献[9]中附录 B 或文献[7].此方法收敛快,且精度高.

2.2 有效晶场参数的计算

在 f^N 组态能级计算中,有效晶场哈密顿量可写为

$$H_c = \sum_{kq} B_k^q \sum_i C_q^{(k)}(r_i), \quad (7)$$

其中 $k=2, 4, 6$, $q=-k, -k+1, \dots, k$, i 求和同(1)式. 由于 H_c 的厄密性, (有效)晶场参量 $B_k^{-q} = (-1)^q B_k^{q*}$, 因此只需计算 $q \geq 0$ 的复参量 B_k^q 即可, 对应 27 个实参量. 在中心离子的晶场具有点群 G 描述的对称性时, 作为对称的推论, 这些 B_k^q 并不是完全独立的, 在坐标轴选择合理时(和点群 G 的对称轴一致), 一些 B_k^q 的值为零或合并成一个参数. 如果点群 G 描述的不是格位对称性而是更高的局部对称性, 则此对称性推论就只是近似的, 例如预期为零的 B_k^q 值不为零, 但应该较小. (7)式中的 B_k^q 和(1), (2)式中的 A_{kq} 有如下关系:

$$B_k^q = A_{kq} \langle r^k \rangle = B_k^q(P) + B_k^q(D), \quad (8)$$

其中 $\langle r^k \rangle$ 为 r^k 在单电子径向波函数中的平均值, 可从文献[10]中查出.

具体计算 B_k^q 还采取了一系列的修正, 即在前式中乘以 $\gamma(k)^{[7]}$ 和 $[1 - \sigma(k)]^{[11]}$ 因子, 其中 $\sigma(k)$ 为屏蔽因子, $\gamma(k)$ 为对 $\langle r^k \rangle$ 的修正因子, 已列于表 1. 结合(3), (4)和(8)式, 最后得到的计算式为

$$B_k^q(P) = -\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} e^2 \langle r^k \rangle (1 - \sigma(k)) \gamma(k) \sum_j \frac{C_j}{R_j^{k+1}} Y_k^{q*}(\alpha_j, \beta_j), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} B_k^q(D) = & \sqrt{\frac{4\pi}{2k+3}} e \langle r^k \rangle (1 - \sigma(k)) \gamma(k) \\ & \times \sum_j R_j^{-(k+2)} \left\{ Y_{k+1}^{q*}(\alpha_j, \beta_j) M_{jx} \sqrt{(k-q+1)(k+q+1)} \right. \\ & - \frac{1}{2} Y_{k+1}^{(q+1)*}(\alpha_j, \beta_j) (M_{jx} + iM_{jy}) \sqrt{(k+q+1)(k+q+2)} \\ & \left. + \frac{1}{2} Y_{k+1}^{(q-1)*}(\alpha_j, \beta_j) (M_{jx} - iM_{jy}) \sqrt{(k-q+1)(k-q+2)} \right\}, \quad (10) \end{aligned}$$

其中用到的 1—7 阶球谐函数及下面强度计算中要用到的 8 阶球谐函数可由定义和递推公式给出.

表 1 $\langle r^k \rangle$ 的修正系数和晶场的屏蔽系数

k	2	4	6
$\sigma(k)$	0.686 5	0.139 0	0.109
$\gamma(k)$	1.40	2.0	2.6

2.3 延伸 Faucher 方案用于跃迁强度计算

按照 Reid 和 Richardson 的理论^[8], 引起 f^N 组态内电偶极跃迁的作用可用等效电偶极跃迁矢量场算符 V_q ($q=0, \pm 1$) 描述:

$$V_q = \sum_{\lambda t p} A_{t-p}^{\lambda+} \sum_{l=-\lambda}^{\lambda} U_l^{\lambda+} (-1)^q \langle \lambda^+ l; 1^-, -q | t^- p \rangle, \quad (11)$$

其中指标上的正负号为宇称编号, U_l^{λ} 为 λ 阶单位球张量的 l 分量. 任何两态 $\langle A |$ 和 $\langle B |$ 之

间电偶极跃迁的矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle A | D_q^{1-} | B \rangle &= \langle (4f^N)_A | V_q | (4f^N)_B \rangle \\ &= \sum_{\lambda p} \sum_t \langle (4f^N)_A | U_t^{1+} | (4f^N)_B \rangle \langle \lambda^+ t; 1^-, -q | t^- p \rangle (-1)^q A_{t-p}^{\lambda+}, \end{aligned} \quad (12)$$

其中 $\lambda=2, 4, 6$, $t=\lambda \pm 1$, $p=-t, -t+1, \dots, t$, 共 54 个 $A_{t-p}^{\lambda+}$ 参数, $| (4f^N)_B \rangle$ 是在 $(4f^N)$ 组态内的近似的 $| B \rangle$. (12) 式中的强度参量可写为两项之和:

$$A_{t-p}^{\lambda+} = A_{t-p}^{\lambda+} [SC] + A_{t-p}^{\lambda+} [DC]. \quad (13)$$

1) $A_{t-p}^{\lambda+} [SC]$ 是中心离子和配位离子之间的静态耦合对跃迁强度参量的贡献, 亦即奇宇称静态晶场造成中心离子电子态的宇称混合, 从而部分解除电偶极跃迁的宇称禁戒所作的贡献. 此强度参量正比于参量 A_{tp} ($t=1, 3, 5, 7$), 即

$$A_{t-p}^{\lambda+} [SC] = A_{tp} \Xi(t, \lambda) \frac{2\lambda+1}{\sqrt{2t+1}}, \quad (14)$$

其中 $\Xi(t, \lambda)$ 涉及对反宇称激发组态贡献的求和, 依赖于这些组态的能量位置和中心离子的径向积分可以通过近似计算获得. 这里用到的 Eu^{3+} 的 $\Xi(t, \lambda)$ 可从文献[12]查到. 对于这里的 A_{tp} , 本文尝试用 Faucher 方案 (而不是 Reid 方案) 来计算, 即延伸此方案于强度计算中, 以维持理论内部的统一性.

2) $A_{t-p}^{\lambda+} [DC]$ 是中心离子和配位离子之间的动态耦合对跃迁强度参量的贡献. 辐射场的电偶极分量在配位体的电荷分布上诱导出一个暂态偶极矩, 这个偶极矩可诱导出稀土离子的偶多极跃迁. 这种跃迁强度参量为 $A_{t-p}^{\lambda+} [DC]$, 其中 $t=\lambda+1$. 在 Judd-Ofelt 的拟合理论里可以自动包括此项的贡献. 用结构和物性参数计算时, 在配位体极化率各向同性的假设下, 有^[8,13]

$$\begin{aligned} A_{t-p}^{\lambda+} [DC] &= 7 \begin{pmatrix} 3, \lambda, 3 \\ 0, 0, 0 \end{pmatrix} \sqrt{(\lambda+1)(2\lambda+1)} < r^\lambda > \\ &\times (-1)^p \gamma(k) (1 - \sigma(k)) \delta_{t, \lambda+1} \sum_j C_{-p}^{(\lambda+1)-}(\mathbf{r}_j) R_j^{-(\lambda+2)} \bar{\alpha}_j. \end{aligned} \quad (15)$$

注意到 $t=\lambda+1$ 时, 各配位体对 $A_{t-p}^{\lambda+} [DC]$ 和 $A_{t-p}^{\lambda+} [SC]$ 的点电荷贡献部分的比值与 $\bar{\alpha}_j/C_j$ 同号, 而对最近邻, C_j 一般为负, 而 $\bar{\alpha}_j$ 总为正, 故此两项有相消的倾向. 在用这种方案计算强度参量时, 也应该采取适当的修正. 特别要修正包括相当一部分离中心离子距离大于 1 nm 的配位体的贡献的强度参量 A_{1p}^2 . 我们在计算时对每一项均乘上了因子 $\exp((r_{\min}-r)/r_0)$, 其中 r_0 取为 1 nm, $r_{\min}$ 为 Eu—O 键的平均键长. 这样将只削弱远程配体的影响, 实际只对 A_{1p}^2 产生明显修正, 使其很快收敛. 由于振动和缺陷等的影响, 远程的作用会被平均掉, 因此这样做是合理的. 另外, 由于中心离子的原子核处的电场应该为零, 而所有配位体在此产生的电场 $E_p(0) = A_{1p}/e$ (这里 $p=1, 0, -1$ 为球基系中矢量的分量下标), 因而核外电子极化将在此产生与前者反号的屏蔽电场 $E_p(0) = -A_{1p}/e$, 屏蔽效应对处于内壳层的 f 电子同样产生作用, 使它感受到的晶场参数 A_{1p} 大大减小. 通过粗略拟合各谱项的相对强度, 最后取屏蔽因子 $\sigma(1)=0.8$. 这说明对 $t=1$, 屏蔽比 $t=2$ 情形 ($\sigma(2)=0.69$) 更甚.

在晶场存在对称性时, 上述强度参数不是完全独立的. 但在低对称条件下, 由于参数太多, 晶场能级间跃迁强度的拟合无法进行, 且从如此众多参数的数值表也难以获得简洁明确的认识, 因此人们常常只是计算或拟合包括若干晶场能级的多重谱项 $^{2S+1}L_J$ 间跃迁的总线强(strength), 这时只有三个强度参量:

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1)^{-1} \sum_{t,p} |A_{t,p}^{\lambda}|^2 \quad (\lambda = 2, 4, 6). \tag{16}$$

而谱项间跃迁($SLJ \rightarrow S'L'J'$)的总线强为

$$S = e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} |\langle [\alpha SL]J \| U^{\lambda} \| [\alpha'S'L']J' \rangle|^2. \tag{17}$$

2.4 Superposition 模型框架下 Reid 的方案

作为比较, 在 Reid 方案中, 仅仅考虑了最近邻配位离子在中心离子处产生的晶场作用, 且在计算配位离子的诱导偶极矩时只考虑了中心离子在此配位离子处产生的电场的作用, 这时有^[8]

$$A_{kq}[P] = -(-1)^q e^2 \sum_L q_L C_{-q}^{(k)}(\theta_L, \phi_L) R_L^{-(k+1)}, \tag{18}$$

$$A_{kq}[D] = 2(-1)^q e^2 C_0(t+1) \sum_L \bar{\alpha}_L C_{-q}^{(k)}(\theta_L, \phi_L) R_L^{-(k+4)}, \tag{19}$$

其中 C_0 为中心离子所带的电荷数, L 为配位离子的编号. (18)式和(3)式的差别仅是求和范围不同, 而(19)式和(4)式却截然不同, 这正是因为两种方案确定配体诱导偶极矩的方法完全不同.

(18), (19)式结合(2), (8), (13), (14), (15)式可给出 Reid 方案中所有的晶场能级参数和强度参数.

3 $X_1\text{-}Y_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 离子的配位结构和物性参数

$X_1\text{-}Y_2\text{SiO}_5$ 属于单斜晶系, 其空间群为 $P2_1/c$, 晶体的结构参数如表 2, 每个原胞包括

表 2 $X_1\text{-}Y_2\text{SiO}_5$ 各原子的原子位置参数(单位: nm)、电荷和极化率

	$a = 6.790$	$b = 9.142$	$c = 7.054$	$\beta = 107.52$	
	x	y	z	C	α
Si	0.202 0	0.587 6	0.459 8	+ 3	0.2
Y(1)	0.524 58	0.624 51	0.234 28	+ 3	0.2
Y(2)	0.114 53	0.146 0	0.416 28	+ 3	0.2
O(1)	0.203 2	0.430 2	0.645 3	- 1.8	2.0
O(2)	0.131 7	0.458 7	0.252 0	- 1.8	2.0
O(3)	0.383 9	0.636 1	0.505 9	- 1.8	2.0
O(4)	0.094 1	0.768 1	0.450 7	- 1.8	2.0
O(5)	0.383 7	0.378 2	0.048 7	- 1.8	2.0

注: 由于未能查到 $X_1\text{-}Y_2\text{SiO}_5$ 的原子位置参数, 而不同的稀土离子的离子性质相差甚微, 因此在此取 $X_1\text{-Gd}_2\text{SiO}_5$ 的原子参数.

4 个化学式共 32 个原子. 它们的位置可由表 2 的 (x, y, z) 值按 $\pm(x, y, z; x, 1/2 - y, z + 1/2)$ 推算出来. 掺入的 Eu^{3+} 会占据 $\text{Y}(1)(\text{Eu}(1))$ 及 $\text{Y}(2)(\text{Eu}(2))$ 位, 而配位离子相对于 Eu^{3+} 的坐标也就不难得出.

在决定各离子的电荷和极化率时作了如下考虑: Y_2SiO_5 为绝缘体, 其离子性很强, 同时考虑到 Si 原子的共价性及原胞内总电荷为零, 因此取电荷数 $C_{\text{Si}} = 3.0$, $C_{\text{Y}} = 3.0$, $C_{\text{O}} = -1.8$. 正离子的极化率通常情况下比负离子的极化率小一到两个数量级, 因此我们取 $\alpha_{\text{Y}} = \alpha_{\text{Si}} = 0.2 \times (0.1 \text{ nm})^3$ (或取为零, 对结果几乎没有影响), $\alpha_{\text{O}} = 2 \times (0.1 \text{ nm})^3$ [7].

4 结 果

4.1 实验结果

对纳米 $\text{X}_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 的光谱研究给出了以下实验结果 [6].

图 1 为 300 K 时 254 nm 激发下 Y_2SiO_5 的发光光谱. 5 组谱线分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=0, \dots, 4)$ 的发射, 其中最强的一条谱线属于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 (614.5 \text{ nm})$ 的电偶极跃迁, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的最强线在 587.6 nm. 对 Eu^{3+} 的激发光谱的研究表明在 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 确实占据两个不同的格位, 与这两个格位相应的基态 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 的跃迁分别为 579.7 和 577.7 nm, 我们称之为位置 1 和位置 2. 图 2 谱线 a 和 b 为 15 K 时的选择激发光谱, 谱线

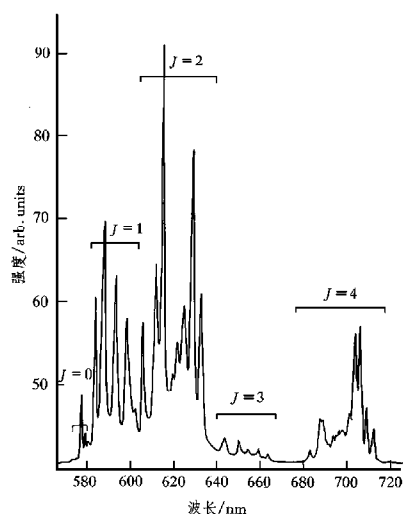


图 1 300 K 时紫外光激发下 $\text{X}_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ 的发光光谱

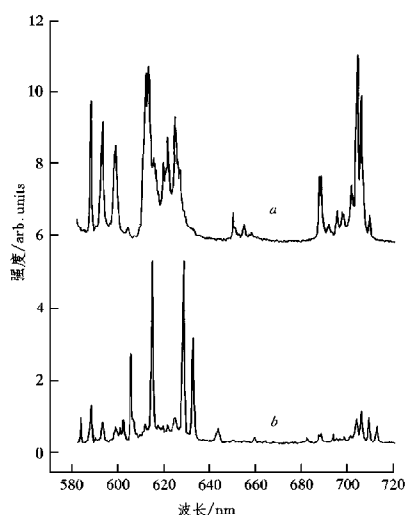


图 2 实验测得的位置选择激发 $^5\text{D}_0$ 时的发光光谱. 谱线 a 为激发位置 1 时的发光光谱; 谱线 b 为激发位置 2 时的发光光谱

a 是用 579.7 nm 激发位置 1 所得的光谱, 谱线 b 为 577.7 nm 激发位置 2 所得的光谱. 可以看出两个位置给出完全不同的发光光谱, 谱线 a 完全是位置 1 的发射, 而谱线 b 较为

复杂. 实验中我们还观察到低温时位置 2(高激发能位置)向位置 1 的能量传递, 这种能量传递的速率随 Eu^{3+} 浓度的加大而增加, 因此只有在低掺杂时(如 $x=0.1$)才能观察到位置 2 的发射, 而且即使在此时, 谱线 *b* 中仍有一些弱峰应归属于位置 1 的发光. 同时我们也无法从实验上判断某种位置(例如位置 1)的发射光谱对应于哪种(按配位数划分的)格位 [$Eu(1)$ 或 $Eu(2)$] 的发射.

我们还对不同位置上 5D_0 态的寿命作了测量, 位置 1 和位置 2 上 5D_0 态的寿命分别为 2.94 和 1.82 ms.

4.2 Faucher 方案的计算结果与实验结果的比较

如上所述, Eu^{3+} 占据的两种格位的格位对称性和局部对称性都是 C_1 , 共有 27 个能级参数和 54 个强度参数, 如此众多的参数使得对实验结果的拟合不仅难以进行, 而且有时拟合出的参数数值表并不唯一, 也不易由此获得简洁直观的概貌认识, 因而我们是从 Faucher 方案出发, 根据以上结构和物性参数, 在不考虑 Eu^{3+} 造成的晶格畸变的情况下计算了两个格位 $Eu(1)$ 和 $Eu(2)$ 上 Eu^{3+} 的晶场参数和强度参数(见表 3), 并结合 Eu^{3+} 的准自由离子参数计算出这两个格位上源于 Eu^{3+} 的 5D_0 谱项的发射谱, 结果如图 3 谱线 *a* 和 *b* 所示, 并将它们与实验谱图直接比较(计算时根据实验给出的主峰位置对准离子参数进行了调整, 见表 4).

比较图 2 与图 3, 可以断定图 2 中位置 1, 2 分别与图 3 中 $Eu(1)$ 和 $Eu(2)$ 格位对应, 即位置 1 上的 Eu^{3+} 的近邻配位数为 7, 位置 2 上的 Eu^{3+} 的近邻配位数为 9.

首先比较 $Eu(1)$ 格位的结果:

1) 计算给出的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 的跃迁能量为 579.7 nm, 而强度极弱, 这是因为此跃迁是禁戒的. 分析图 1, 可知此结果与实验相符(图 2 谱线 *a* 中的激发光正是此能量, 所以谱图中不出现 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 的跃迁).

2) $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ 各峰的相对强度与实验相当一致, 能级分布也完全一样, 这一点从图 2 谱线 *a* 与图 3 谱线 *a* 的比较中可以看出.

3) $^5D_0 \rightarrow ^7F_{3,4}$ 也达到了定性的符合: $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 谱线组内各谱线的强度分布与实验结果略有差异, 但该组谱线的总强度与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 谱线组的总强度几乎相等, 这与实验结果相符.

总之, 对于 $Eu(1)$ 格位, 理论计算给出了与实验相当符合的结果.

对于 $Eu(2)$ 格位, 由于存在从 $Eu(1)$ 格位到 $Eu(1)$ 格位的能量传递, 实验谱图实际上是格位 $Eu(2)$ 和 $Eu(1)$ 上 Eu^{3+} 的发射的叠加, 因此计算结果与实验结果的比较就更为困难. 我们得到以下结果: 如图 3 谱线 *b* 所示, 理论

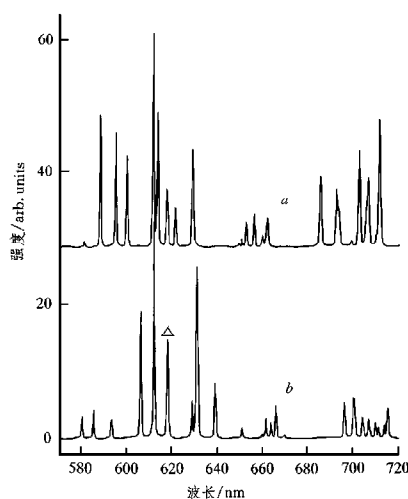


图 3 用 Faucher 方案算得的结果 谱线说明同图 2

计算表明 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 的峰和波长最短的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的峰的强度比为 2/3, 由对图 1 的分析给出的比约为 1/2, 二者定性上符合较好; 计算结果中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ 的强峰与实验一致, 只是多出了一个相对弱的 $^7F_{1,2}$ 峰(见图 3 谱线 b 的 $\triangle$); $^5D_0 \rightarrow ^7F_{3,4}$ 的强度与实验也一致; 与格位 Eu(1) 的情况不同, 计算结果 Eu(2) 格位的发射 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 比 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 要弱得多, 这与实验也相当一致. 另外, 主要的发光峰 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁概率由 Ω_2 决定, 计算结果中 Eu(2) 格位的 Ω_2 比 Eu(1) 格位的大(见表 3), 这与实验结果中 Eu(2) 格位的衰减快(1.82 ms)、Eu(1) 格位的衰减慢(2.94 ms)是相容的.

表 3 计算给出的晶场参数 $B(k, q)$ (单位: cm^{-1}) 和强度参数 Ω^k (单位: 10^{-20} cm^2)

参数 $B_k^q = B(k, q)$	Faucher 方案		Reid 方案	
	格位 1	格位 2	格位 1	格位 2
$B(2, 0)$	- 108.6	1 481.6	- 65.11	- 1 519.5
$B(2, 1)$	- 743.5 - i257.6	446.7 - i14.34	- 471.42 + i223.9	131.6 + i439.7
$B(2, 2)$	- 65.8 - i744.0	210.1 + i671.9	955.67 - i673.4	774.2 + i748.7
$B(4, 0)$	- 536.7	1 509.9	- 748.92	1 432.0
$B(4, 1)$	- 515.2 + i70.11	415.7 + i729.3	- 405.30 + i874.0	599.6 + i1 080
$B(4, 2)$	- 186.7 + i1 534	362.3 - i658.6	17.28 - i2 619	590.7 - i803.4
$B(4, 3)$	134.2 + i141.4	416.5 - i218.1	242.48 + i226.4	944.6 - i896.4
$B(4, 4)$	178.6 + i572.2	248.4 + i118.8	144.83 + i1 053	932.8 + i806.7
$B(6, 0)$	- 455.5	- 39.0	- 970.13	- 38.9
$B(6, 1)$	26.2 - i72.90	133.5 - i129.0	- 0.39 - i206.2	85.0 - i320.6
$B(6, 2)$	78.9 - i144.2	86.6 + i108.4	176.11 - i147.9	89.1 + i21.00
$B(6, 3)$	22.4 + i100.3	15.6 + i159.3	236.78 + i21.20	- 51.3 + i475.3
$B(6, 4)$	- 377.8 - i135.9	9.1 + i35.87	- 689.21 - i434.3	- 86.9 - i106.3
$B(6, 5)$	39.8 - i108.3	85.8 - i0.080	3.56 - i175.6	233.9 - i124.0
$B(6, 6)$	- 174.8 + i117.8	- 16.6 - i70.23	- 515.26 + i300.2	- 146.1 - i73.84
Ω^2	0.504	2.294	6.648	8.845
Ω^4	1.228	1.977	1.437	7.378
Ω^6	3.373	6.113	1.725	4.637

表 4 本文计算中准自由离子参数的取值

格位	F^2	F^4	F^6	ξ_{nl}
1	83 582	59 586	41 241	1 318
2	83 682	59 686	41 341	1 351

4.3 Faucher 方案与 Reid 方案计算结果的比较

用 Reid 方案在选取与上述相同的结构和物性参数时, 同样引入屏蔽因子和 $\langle r^k \rangle$ 的

修正. 尽管计算时对有效电荷及极化率进行了调节, 但均未能给出合理的能级和强度. 给出较佳的光谱图见图 4.

两种方案给出的晶场能级参数有很大差别: (1) 点电荷贡献部分: 虽然 B_4^1 和 B_6^1 可以通过调节有效电荷达到与 Faucher 的静电模型近似相同, 但 B_2^1 涉及到重要的非最近邻的贡献, 因此两种方案给出的 B_2^1 的符号都有可能不同; (2) 电偶极矩贡献部分二者的差别甚大, 大多数参数的符号都不相同, 由于电偶极矩对晶场参数的贡献较大, 因而不可能通过调节物性参数的大小来得到近似相同的晶场参数和能级分布.

同样, 两个模型计算出来的参数 A_{tp}^4 , A_{tp}^6 , A_{3p}^2 的电荷和动态耦合部分贡献大体上相同, 但 A_{1p}^2 参数相差甚远, 电偶极矩部分两种方案给出完全不同的结果, 因此总贡献也大不相同(包括正负号不尽相同), 以至没有能用 Reid 方案得到与实验接近的谱强分布.

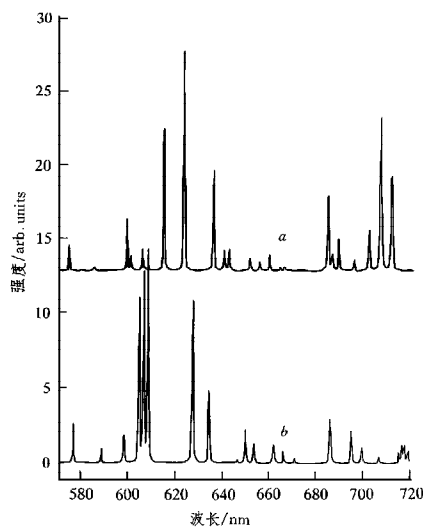


图 4 用 Reid 方案算得的结果 谱线说明同图 2

5 结 论

本文用 Faucher 的静电模型和叠加模型框架下的 Reid 方案分别对 $X_1-Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 体系的发光谱的峰位和强度进行了系统的理论计算. 主要结论如下: (1) 确定了实验上两个格位 1 和 2 分别对应于 7 配位的格位 Y(1) 和 9 配位的格位 Y(2); (2) 用 Faucher 方案给出了合理的能级参数和谱峰位置, 而用 Reid 方案则不行, 这是因为诱导偶极矩对晶场偶极矩有重要的贡献, 这个贡献必须自洽地计入, 同时远程作用不能忽略; (3) 在跃迁强度参量 A_{tp}^{1+} (SC) 的计算中, 用 Faucher 方案计算它所含的因子 A_{tp} , 并同时引入衰减和屏蔽因子, 减小 A_{1p}^2 值, 获得了符合实验的谱强分布, 而用 Reid 方案则不行, 理由同 (2); (4) 从理论上预言格位 2 比格位 1 发光跃迁概率大, 与实验一致; (5) 从理论和实验结果的比较可以看出, 对于纳米 $X_1-Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ 体系, 虽然存在共价效应, 但经过共价修正(例如 $C_{Si}=3.0$, $C_O=-1.8$), 静电模型还是适用的; (6) 本例中纳米效应看来可能只对能量传递和浓度猝灭有明显的影 响, 而对能级和跃迁概率的影响可以忽略.

- [1] C. Li, C. Wyon and R. Moncorge, *IEEE J. Quantum Electron.*, **28**(1992), 1209.
- [2] T. E. Peters, *J. Electrochem. Soc.*, **116**(1969), 985.
- [3] M. Mitsunaga, R. Yano and N. Uesugi, *Opt. Lett.*, **16**(1991), 1890.
- [4] Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS)(ASTM), file No. 41-4.
- [5] Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS)(ASTM), file No. 21-1456.

- [6] M. Yin, W. Zhang *et al.*, *J. Lumin.*, **68**(1996), 335.
- [7] M. Faucher, J. Dexpert-Ghys and P. Caro, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 3689.
- [8] M. F. Reid and F. S. Richardson, *J. Chem. Phys.*, **79**(1983), 5735; M. F. Reid, J. Dallara and F. S. Richardson, *J. Chem. Phys.*, **79**(1983), 5743; M. F. Reid and F. S. Richardson, *J. Phys. Chem.*, **88**(1984), 3579.
- [9] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Sixth Edition (John Wiley & Sons, Inc., 1986).
- [10] A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 2058.
- [11] J. Dexpert-Ghys, M. Faucher and P. Caro, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 607.
- [12] W. F. Krupke, *Phys. Rev.*, **145**(1966), 325.
- [13] B. R. Judd, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 4830.

THEORETICAL STUDY ON LUMINESCENCE SPECTROSCOPY OF NANO-CRYSTAL $X_1-Y_2SiO_5:Eu^{3+}$

DUAN CHANG-KUI¹⁾²⁾ XIA SHANG-DA¹⁾²⁾³⁾ ZHANG WEI-PING³⁾ YIN MIN²⁾ MA YI²⁾

¹⁾(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

²⁾(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

³⁾(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871)

(Received 16 December 1996)

ABSTRACT

Based on the electrostatic crystal-field model of Faucher *et al.*, in which the induced electric dipoles of ligands are obtained from a set of self-consistent combined equations and the contributions from farther ligands are considered, the crystal-field energy parameters of nano-crystal $X_1-Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ are calculated by using related data of its crystal structure and physical properties. Moreover, we successfully extend the above model to calculate the transition intensities, thus giving a theoretical luminescence spectroscopy, which approximately agree with the experimental one. Additionally, the useful wavefunctions of crystal-field states are obtained in this calculation process thereby.

PACC: 7855