

# Eu<sub>0.12</sub>Y<sub>1.88-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Mg, Ca) 纳米晶的制备及光致发光性能

司 伟<sup>1</sup>, 姜 妲<sup>2</sup>, 高 宏<sup>1</sup>, 翟玉春<sup>3</sup>

- (1. 大连交通大学 材料科学与工程学院, 大连 116028;
2. 沈阳航空工业学院 材料科学与工程学院, 沈阳 110136;
3. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘 要:** 在超声波作用下以均匀沉淀法制备Eu<sub>0.12</sub>Y<sub>1.88-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Mg, Ca)纳米晶荧光粉, 用X射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)、荧光光谱对其进行表征, 研究掺杂Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>对Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米晶光致发光(PL)性能的影响。结果表明, 掺杂Mg<sup>2+</sup>后, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>的PL发射强度减弱, 而掺杂Ca<sup>2+</sup>后Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>的PL发射强度得到明显增强, 掺杂浓度高至 15%(摩尔分数)后仍具有优良的发光性能, 大大提高掺杂Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米晶的猝灭浓度。样品Eu<sub>0.12</sub>Y<sub>1.78</sub>Ca<sub>0.10</sub>O<sub>3-δ</sub>具有最佳PL发射强度, 是未掺杂Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>的 2.4 倍, 且色纯度显著提高。掺杂样品PL性能的增强可归因于Eu<sup>3+</sup>的电荷迁移带(CTS)与接近Y(4d+5s)导带处缺陷态的叠加, 与掺杂离子的电负性及掺杂离子后样品的晶粒尺寸、结构对称性有关。

**关键词:** 纳米晶; 均匀沉淀法; 光致发光; 掺杂

中图分类号: O 614.3

文献标识码: A

## Preparation and photoluminescence of nanocrystal Eu<sub>0.12</sub>Y<sub>1.88-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Mg, Ca)

SI Wei<sup>1</sup>, JIANG Da<sup>2</sup>, GAO Hong<sup>1</sup>, ZHAI Yu-chun<sup>3</sup>

- (1. School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;
2. School of Materials Science and Technology, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110136, China;
3. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** The nanocrystal phosphor Eu<sub>0.12</sub>Y<sub>1.88-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Mg, Ca) was prepared by ultrasonic and homogeneous precipitation method. X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscope (TEM) and fluorescence spectrum were employed to analyze the nanocrystal structures, lattice constants, grain sizes, particle morphology and photoluminescence (PL) properties of Eu<sub>0.12</sub>Y<sub>1.88-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Mg, Ca). The results show that the PL emission intensity of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> decreases after doping Mg<sup>2+</sup> but increase remarkably after doping Ca<sup>2+</sup>. The nanocrystals have the good luminous efficacy as the Ca<sup>2+</sup> doped concentration is up to 15%(mass fraction), which increases the quenching concentration. The sample Eu<sub>0.12</sub>Y<sub>1.78</sub>Ca<sub>0.10</sub>O<sub>3-δ</sub> has the best PL emission intensity and its emission peaks intensity is 2.4 times as that of the sample undoped and increases remarkably on color purity. From our results, the enhancement of PL properties by the Ca<sup>2+</sup> co-dopants is explained in terms of the creation of defect states near the Y (4d+5s) conduction band, which overlaps with the Eu<sup>3+</sup> charge transfer state (CTS). This enhancement is related to electronegativities of co-doped ion, grain size and symmetry of the sample doped.

**Key words:** nanocrystal; homogeneous precipitation method; photoluminescence; doped

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  是一种重要的红色稀土发光材料, 具有化学性能稳定、色纯度好、发光效率高等优点, 被广泛用于节能荧光灯中, 也是制备复印灯和紫外真空激发的气体放电彩色显示板的荧光材料<sup>[1]</sup>。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶荧光粉比体相材料颗粒减小, 比表面积增大, 发光颗粒增加, 可以显著改善阴极射线管涂屏的均匀性, 提高图像显示的清晰度与分辨率, 还能够降低成本<sup>[2]</sup>。近年来人们对  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶荧光材料的研究日益增多, 通过不断改进合成和制备技术<sup>[3]</sup>, 使用溶胶-凝胶法、沉淀法、燃烧法、喷雾干燥法、微波合成法等方法制备了  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶荧光粉<sup>[4]</sup>, 并尝试掺入其它激活离子以提高材料的猝灭浓度和发光强度, 改善发光性能。已有文献报道  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光材料掺杂  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等离子的研究<sup>[5-6]</sup>, 如 SUN 等<sup>[7]</sup> 制备的掺杂  $\text{Li}^+$   $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶, 掺  $\text{Li}^+$  浓度至 12.5% 后发生浓度猝灭, 样品  $\text{Eu}_{0.20}\text{Y}_{1.70}\text{Li}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$  的发射强度比未掺杂样品增加了 40%。目前对于这一荧光强度提高的机制尚很模糊, 有待于进一步深入研究。

使用均匀沉淀法, 可精确控制各组分的浓度, 使反应组分在分子水平上混合均匀<sup>[8]</sup>; 使用超声波合成法, 超声空化作用产生的高温高压环境可为晶核的形成提供所需的能量, 使晶核生长速率提高, 高压冲击波和微射流可使产物颗粒均匀, 粒径减小<sup>[9]</sup>。本文使用超声波作用下的均匀沉淀法, 制备了  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$ ) 纳米晶荧光粉, 借助 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电镜 (TEM)、荧光光谱等测试手段对其进行表征, 研究了分别掺杂  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  对  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶光致发光 (PL) 性能的影响, 并对掺杂样品 PL 性能的增强机理进行分析。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$ ) 纳米晶的制备

将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  分别溶于 1:1 的  $\text{HNO}_3$  中配成 0.0658 mol/L 的硝酸盐溶液。取适量 1.25 mol/L 的  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  溶液、0.065 8 mol/L 的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液和 0.065 8 mol/L 的  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{M}=\text{Mg}$  或  $\text{Ca}$ ) 溶液置于 500 mL 三颈瓶中  $n(\text{Y}^{3+}):n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{M}^{2+})=1.88-x:0.12:x$ , 与 7.5 mol/L 的尿素溶液混合均匀。在超声波作用下, 升温至 80 °C 回流 4 h 后停止。离心分离, 用去离子水、无水乙醇分别洗涤 3 次后, 真空干燥, 得到前体物。前体物经马弗炉 750 °C 煅烧 4 h 后得到样品  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Mg}, \text{Ca}$ ) 纳米晶。

### 1.2 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$ ) 纳米晶的表征

使用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪测定样品晶相, 闪烁计数器前加石墨弯曲单色器, 管压: 40 kV, 管流: 100 mA,  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$ ), 扫描速率 8°/min。精确量取样品衍射 (222) 晶面峰的半峰宽, 根据 Scherrer 公式计算样品的一次粒子粒径:  $L=K\lambda/\beta\cos\theta$ , 其中,  $L$  为晶粒尺寸,  $K$  为 Scherrer 常数,  $\beta$  为衍射峰的物理宽化值,  $\theta$  为衍射角; 根据 Bragg 公式计算样品的晶格常数:  $a=\lambda(h^2+k^2+l^2)^{0.5}/2\sin\theta$ , 其中,  $h, k, l$  为衍射 (222) 的晶面指数。使用 HITACHI F-4500 型荧光分光光度计测定样品的发射光谱和激发光谱, 150 W 氙灯, 扫描速率 240 nm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析

对制备的纳米荧光粉  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$ ) 进行 X 射线衍射分析, 见图 1 和图 2。可以看出, 不同掺杂浓度下样品的衍射峰与 JCPDS 卡片 25-1011 均一致, 表现为体心立方  $\text{Y}_2\text{O}_3$  结构。其中没有出现  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  的衍射峰, 也没有出现因浓度不同产生的任何附加峰, 这一点与 CHONG 等<sup>[10]</sup> 报道的一致。在  $x=0\sim0.18$  范围内, 根据 Scherrer 公式, 计算得到  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$  的晶粒尺寸在 25.9~40.7 nm 之间,  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\delta}$  的晶粒尺寸在 17.3~27.8 nm 之间。由图 1 可以看出, 掺杂  $\text{Mg}^{2+}$  后衍射峰的基线变得不平直, 说明掺杂  $\text{Mg}^{2+}$  后样品的结晶性降低, 从而导致晶粒尺寸变大。在 SUN 等<sup>[11]</sup> 的研究中, 也得出了相同的结论。

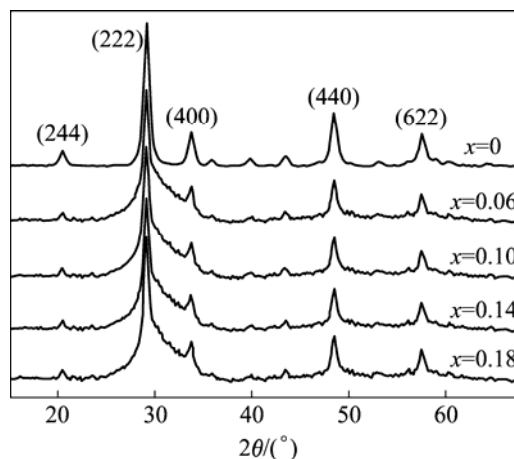
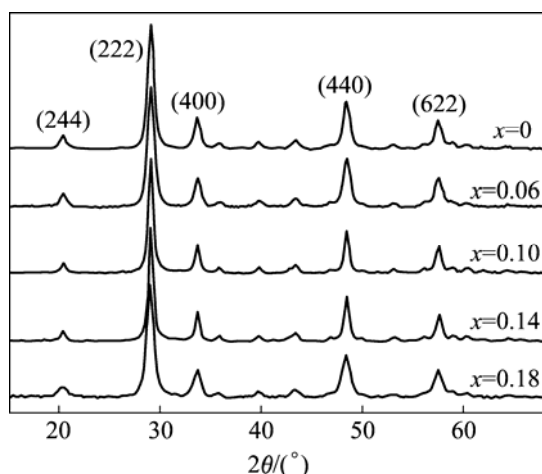
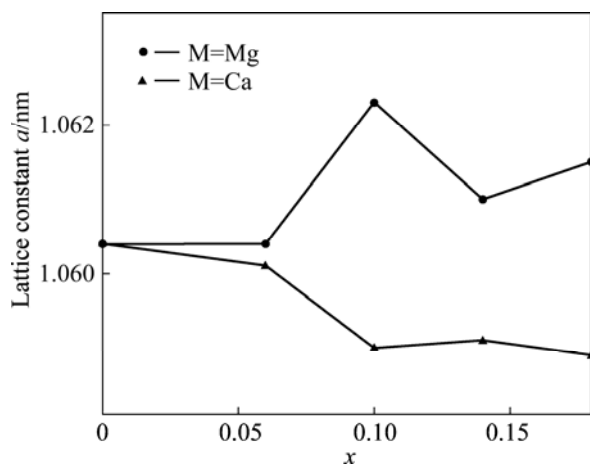


图 1 样品  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$  的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$

图 2 样品  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\delta}$  的 XRD 谱Fig.2 XRD patterns of  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\delta}$ 

根据 Bragg 公式计算不同掺杂浓度样品  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$ ) 的晶格常数, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 掺杂  $\text{Mg}^{2+}$  后, 晶格常数变大, 呈上升趋势,  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$  的晶格常数在 1.060 4~1.062 3 nm 之间,  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.78}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$  的晶格常数最大, 为 1.062 3 nm; 掺杂  $\text{Ca}^{2+}$  后, 随着掺杂量的增加, 晶格常数逐渐变小,  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\delta}$  的晶格常数在 1.058 9~1.060 4 nm 之间,  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.78}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$  的晶格常数为 1.059 0 nm。由于  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r = 0.072$  nm) 的半径与  $\text{Y}^{3+}$  ( $r = 0.102$  nm) 的相差很大, 很难取代  $\text{Y}^{3+}$  进入晶格中, 在特定的某个浓度下, 如  $x = 0.10$  时, 掺入的  $\text{Mg}^{2+}$  在与  $\text{Eu}^{3+}$  的占位竞争中, 有可能恰巧进入取代  $\text{Y}^{3+}$  后的  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r = 0.107$  nm) 和其相邻  $\text{Y}^{3+}$  构成的晶格空穴中, 从而发生较大的晶格畸变, 晶格常数变化较为明显。而  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0.100$  nm) 的半径与  $\text{Y}^{3+}$  非常

图 3 样品  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$ ) 的晶格常数Fig.3 Lattice constants of  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$ )

接近, 易于进入晶格中, 因其半径比  $\text{Y}^{3+}$  略小, 随着掺杂量的增加, 晶格常数逐渐变小。

## 2.2 发射光谱分析

图 4 和图 5 所示为在 244 nm 激发波长下测定  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$ ) 的室温光致发光 (PL) 发射光谱。样品的光谱没有发生位移表明掺杂  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  后,  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ) 跃迁发射没有改变。在 610 nm 处的红色发射主峰是由  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁形成的, 其他发射峰出现在 580 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ )、586 nm, 592 nm, 598 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ )、629 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ) 处<sup>[12]</sup>。根据稀土离子的光学跃迁选择定则可知样品中磁偶极和电偶极跃迁都是被允许的,  $\text{Eu}^{3+}$  在晶格中占据低对称性的  $\text{C}_2$  格位<sup>[13]</sup>。该格位的  $\text{Eu}^{3+}$  在相同的能量下, 更易被激发。从谱图中只观察到  $^5\text{D}_0$  能级的发射, 说明了高能晶格声子使得多声子弛豫过程在  $^5\text{D}_J$  能级水平中占主导地位。

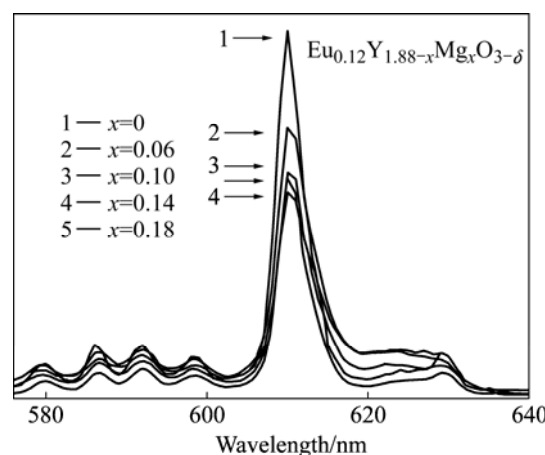
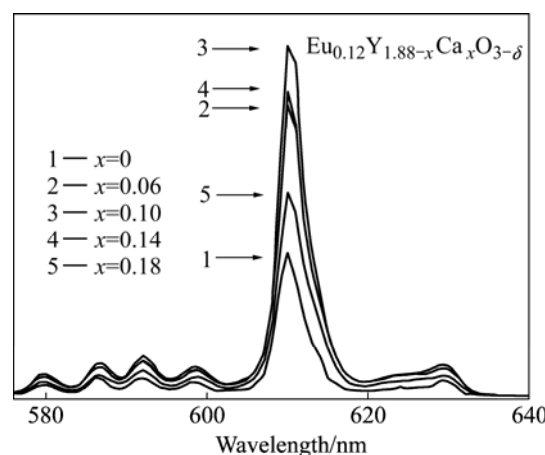
图 4 样品  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$  的 PL 发射光谱Fig.4 PL emission spectra of  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 图 5 样品  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\delta}$  的 PL 发射光谱Fig.5 PL emission spectra of  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\delta}$

图 4 表明, 掺杂 $\text{Mg}^{2+}$ 后, 样品发光性能低于未掺杂样品, 随着掺杂浓度的增加, 荧光谱线逐渐变窄,  $\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度逐渐减弱。 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.82}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$ 发射峰强度在掺杂样品中相对来说最高, 是未掺杂 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 70; 图 5 表明, 掺杂 $\text{Ca}^{2+}$ 后, 随着掺杂浓度的增加,  $\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度先升高后减小, 样品发光性能均明显优于未掺杂样品,  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.78}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ 发射峰强度最高, 是未掺杂 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 2.4 倍, 即发射强度比未掺杂样品增加了 140%。这说明 $\text{Ca}^{2+}$ 的掺入改善了 $\text{Eu}^{3+}$ 周围的环境, 可以形成更有效的发光中心。

### 2.3 荧光分支比分析

对比掺杂前后两样品的荧光分支比值 $R$  ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 与 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 发射峰强度比) 与掺杂离子浓度变化的关系, 如图 6 所示。

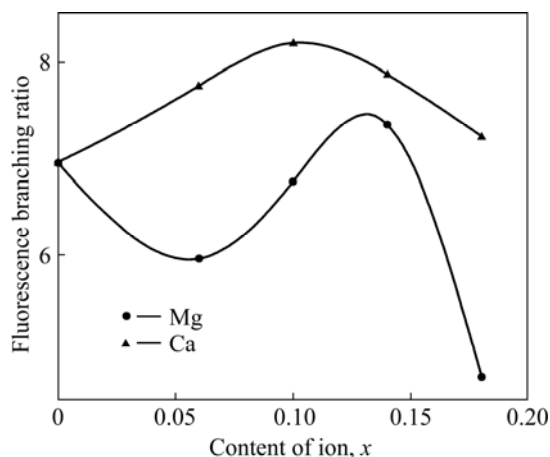


图 6 样品 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$ ) 的荧光分支比

Fig.6 Fluorescence branching ratio of  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$ )

可以看出, 较之未掺杂样品, 掺杂 $\text{Mg}^{2+}$ 后,  $R$ 值低于未掺杂样品, 只有样品 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.74}\text{Mg}_{0.14}\text{O}_{3-\delta}$ 的 $R$ 值 (7.36) 高于未掺杂样品 (6.96), 说明此时 $\text{Eu}^{3+}$ 的共价程度得到提高。掺杂 $\text{Ca}^{2+}$ 后,  $R$ 值均高于未掺杂样品。随着掺杂浓度的增加,  $R$ 值先增大后减小, 当 $x=0.10$  时,  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.78}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ 的 $R$ 值为 8.20, 具有最优色纯度, 说明此时 $\text{Eu}^{3+}$ 的共价程度明显提高<sup>[14]</sup>。

### 2.4 激发光谱分析

监测样品 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$ ) 在 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的发光下 $\text{Eu}^{3+}$ 的PL激发光谱, 见图 7 和图 8。可以看出样品在 200~300 nm 有 $\text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移带 (CTS)。这是由 $\text{O}^{2-}(2\text{p})$ 轨道中的电子跃迁到 $\text{Eu}^{3+}$ 部分填充的 4f 壳层而产生的<sup>[15]</sup>。由图 7 可知, 样品

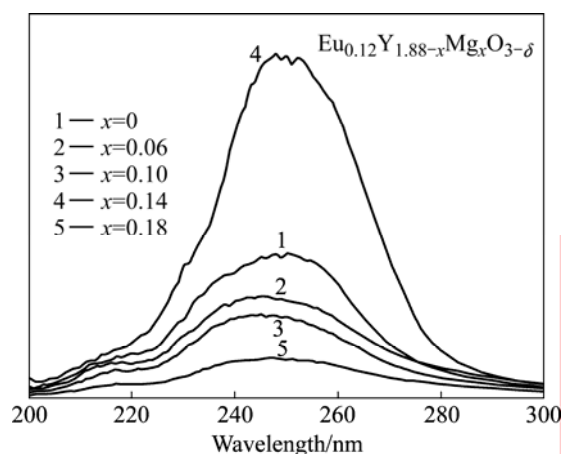


图 7 样品 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$  的 PL 激发光谱

Fig.7 PL excitation spectra of  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$

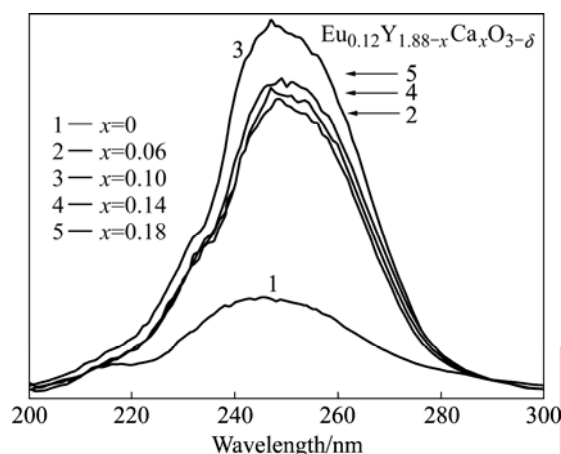


图 8 样品 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\delta}$  的 PL 激发光谱

Fig.8 PL excitation spectra of  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\delta}$

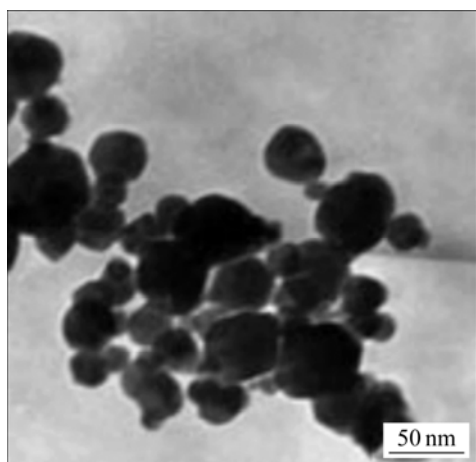
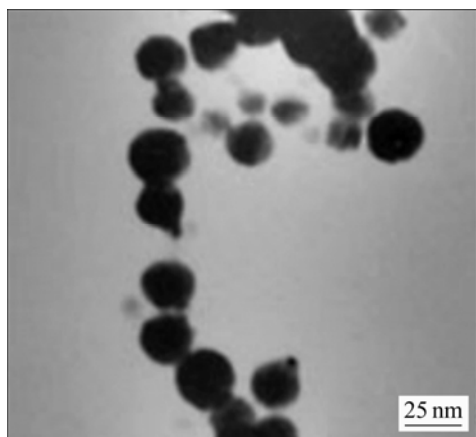
$\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.74}\text{Mg}_{0.14}\text{O}_{3-\delta}$  的 CTS 主峰强度高于未掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的, 而其他浓度样品的 CTS 强度与之相比明显降低。这是由于 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.74}\text{Mg}_{0.14}\text{O}_{3-\delta}$  中 $\text{Eu}^{3+}$ 的共价程度提高, 增强了 $\text{Eu}^{3+}$ 的发射。

图 8 表明, 掺杂 $\text{Ca}^{2+}$ 后, 样品的 CTS 发生了宽化现象, 其强度均明显强于未掺杂样品。 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.78}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$  具有最高的 CTS 主峰强度。为了考察 $\text{Ca}^{2+}$ 掺杂浓度对 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶 PL 强度的影响, 将 $\text{Ca}^{2+}$ 的掺杂浓度提高至 $x=0.30$ , 即摩尔分数为 15%, 发现样品仍具有优良的发光性能, 说明掺杂 $\text{Ca}^{2+}$ 后, 大大提高了纳米晶  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的猝灭浓度。

### 2.5 透射电镜分析

图 9 和图 10 所示为纳米晶 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.74}\text{Mg}_{0.14}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.78}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$  样品的 TEM 像。

由 TEM 照片可以看出, 掺杂 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

图9 样品  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.74}\text{Mg}_{0.14}\text{O}_{3-\delta}$  的TEM像Fig.9 TEM photograph of  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.74}\text{Mg}_{0.14}\text{O}_{3-\delta}$ 图10 样品  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.78}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$  的TEM像Fig.10 TEM photograph of  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.78}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ 

纳米晶均呈球形颗粒,且分布均匀。 $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.74}\text{Mg}_{0.14}\text{O}_{3-\delta}$  的平均粒径为 36 nm,  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.78}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$  的平均粒径为 20 nm。该结果与根据Scherrer公式计算值相吻合。

## 2.6 光致发光机理分析

由样品的发射光谱可知,与未掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶相比,掺杂  $\text{Mg}^{2+}$  后样品的谱线变窄,而掺杂  $\text{Ca}^{2+}$  后谱线发生宽化。作者认为这是掺杂离子电负性不同所致。由于  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mg}^{2+}$  结构中,  $\text{Mg}^{2+}$  的电负性(1.31)高于  $\text{Eu}^{3+}$  (1.20),  $\text{O}^{2-}$  的电子被拉向  $\text{Mg}^{2+}$  的一方,使  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  的距离增大,  $\text{Eu}^{3+}$  与晶格的耦合减小,  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  键的共价程度减小,从而引起  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  荧光谱线变窄和相对强度减弱。 $\text{Ca}^{2+}$  的电负性(1.00)低于  $\text{Eu}^{3+}$ , 能够保证  $\text{Eu}^{3+}$  与晶格的耦合,基质  $\text{Y}_2\text{O}_3$  在紫外区吸收的能量通过  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ca}^{2+}$  或是  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  之间的直接叠加可以有效的传递给  $\text{Eu}^{3+}$ , 使  $\text{Eu}^{3+}$  的

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  荧光谱线发生宽化, 发射大大增强。

由样品的晶粒尺寸可知, 掺杂  $\text{Ca}^{2+}$  后, 晶粒尺寸减小, 纳米粒子表面态效应增大,  $\text{Eu}^{3+}$  的CTS与接近  $\text{Y}(4\text{d}+5\text{s})$  导带处缺陷态相叠加导致CTS宽化, 引起较高吸收, 由此增强了发光强度。由图8可清楚的观察到这一点。而掺杂  $\text{Mg}^{2+}$  后, 由于结晶性下降导致晶粒尺寸增大, CTS变窄, 故而发光强度减弱。

由样品的晶格常数图可知,  $\text{Mg}^{2+}$  的离子半径小于  $\text{Y}^{3+}$ , 二者的化合价也不匹配, 共掺杂后, 容易造成较大的晶格畸变, 缺陷深入到  $\text{Y}_2\text{O}_3$  矩阵中。 $\text{Ca}^{2+}$  没有 f-f 跃迁, 本身无荧光, 但半径与  $\text{Y}^{3+}$  非常接近且略小, 能够平衡和补偿  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Y}^{3+}$  产生的晶格畸变, 起到改善结晶质量的作用, 故  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  体系中掺入  $\text{Ca}^{2+}$  后样品的对称性优于掺  $\text{Mg}^{2+}$  的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶。本实验中制备的样品在 610 nm 处的发射为电偶极跃迁, 与 J-O 参数  $\Omega_2$  密切相关。根据 J-O 理论<sup>[16]</sup>, (式中  $\Omega_\lambda$  与 J 有关):

$$S_{JJ'} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left\langle f^n \psi, J \left\| U^\lambda \right\| f^n \psi', J' \right\rangle^2$$

对于  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁,  $U_{JJ'}^{(4)}$  和  $U_{JJ'}^{(6)}$  等于零, 式中只含有  $\Omega_2$  项, 所以发射强度  $S_{JJ'}$  与  $\Omega_2$  成正比。由  $\Omega_2$  可以定性分析材料结构及配位对称性的有序性特征。因为  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  体系掺入  $\text{Ca}^{2+}$  比掺入  $\text{Mg}^{2+}$  离子后  $\Omega_2$  增大, 因此发射强度也相应增大。

## 3 结论

1) 使用超声波作用下的均匀沉淀法, 制备  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.88-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  (M=Mg, Ca) 纳米晶荧光粉。样品呈球形颗粒, 分布均匀。掺杂  $\text{Mg}^{2+}$  后  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的PL发射强度变弱, 掺杂  $\text{Ca}^{2+}$  后  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的PL发射强度明显增强, 猝灭浓度提高至 15%。

2) 掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶PL性能的增强与  $\text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移带(CTS)与接近  $\text{Y}(4\text{d}+5\text{s})$  导带处缺陷态的叠加程度有关。掺杂离子的电负性以及掺杂离子后样品的晶粒尺寸、结构对称性都对PL性能有所影响。这一结论对于金属离子掺杂纳米荧光材料的研究具有指导意义。

3) 制备的  $\text{Eu}_{0.12}\text{Y}_{1.78}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$  纳米晶荧光粉具有最佳PL性能, 其发射强度比未掺杂样品增加了 140%, 且色纯度显著提高。掺杂  $\text{Ca}^{2+}$  的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶作为新型荧光材料值得进一步深入研究。

## REFERENCES

- [1] KWAK M G, PARK J H, SHON S H. Synthesis and properties of luminescent  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (15–25wt%) nanocrystals[J]. *Solid State Comm*, 2004, 130: 199–201.
- [2] TISSUE B M, YUAN H B. Structure, particle size, and annealing of gas phase-condensed  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  nanophosphors[J]. *J Solid State Chem*, 2003, 171: 12–18.
- [3] CHONG M K, PITA K, KAM C H. Photoluminescence of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  thin film phosphors by sol-gel deposition and rapid thermal annealing[J]. *J Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66: 213–217.
- [4] DUTTA S, MOHAMMAD Q, MANOHARAN S S. Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3$  ultrafine powders prepared by rapid microwave-combustion route[J]. *J Materials Science Letters*, 2002, 21: 1077–1079.
- [5] SANG H S, JONG H K, DUK Y J, DONG S Z. Enhancement of cathode luminescence intensities of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphors by incorporation of Li ions[J]. *J Luminescence*, 2005, 114: 275–280.
- [6] SAKUMA S, KOMINAMI H, NEO Y, AOKI T, NAKANISHI Y, MIMURA H. Effect of La and Zn addition on  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphors[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 244(1/4): 458–460.
- [7] SUN L D, QIAN C, LIAO C S, WANG X L, YAN C H. Luminescent properties of  $\text{Li}^+$  doped nanosized  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [J]. *Solid State Comm*, 2001, 119(6): 393–396.
- [8] 唐建成, 邓意达, 李 军, 刘文胜, 贺跃辉. 均匀沉淀法制备  $\text{ZnS}$  粉末的动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(1): 75–79. TANG Jian-cheng, DENG Yi-da, LI Jun, LIU Wen-sheng, HE Yue-hui. Growth kinetics of  $\text{ZnS}$  particle made by homogeneous precipitation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(1): 75–79.
- [9] 王丹军, 李东升, 郭 莉, 付 峰, 齐广才, 王尧宇. 球形  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉体的超声水解法合成与表征[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(7): 1317–1320. WANG Dan-jun, LI Dong-sheng, GUO Li, FU Feng, QI Guang-cai, WANG Yao-yu. Synthesis and characterization of spherical hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanopowder by sono-chemical hydrolysis method[J]. *Chin J Inorg Chem*, 2006, 22(7): 1317–1320.
- [10] CHONG M K, PITA K, KAM C H. Photoluminescence of sol-gel-derived  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  thin-film phosphors with  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  co-doping[J]. *Appl Phys A*, 2004, 79: 433–437.
- [11] SUN B J, SONG H W, LU S Z, YU L X, ZHANG X B, LIU Z X, YANG L M, ZHANG J H, WANG X J. Structure and luminescent properties of co-doped nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  [J]. *J Rare Earths*, 2003, 21: 33–36.
- [12] 施申蕾, 黄莉蕾, 张 伦, 朱京平, 付晏彬.  $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶的光谱特性与微结构[J]. *中国计量学院学报*, 2005, 16(3): 227–232. SHI Shen-lei, HUANG Li-lei, ZHANG Lun, ZHU Jing-ping, FU Yan-bin. Spectrum characteristic and local structures of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Journal of China Jiliang University*, 2005, 16(3): 227–232.
- [13] IGARASHI T, IHARA M, KUSUNOKI T, OHNO K, ISOBE T, SENNA M. Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphor[J]. *Appl Phys Let*, 2000, 76(2): 1549–1551.
- [14] 赵士龙, 陈宝玉, 胡丽丽. 掺钕钨碲酸盐玻璃光谱性质的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(11): 1430–1432. ZHAO Shi-long, CHEN Bao-yu, HU Li-li. Study on spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped tungstentellurite glass[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(11): 1430–1432.
- [15] BUIJS M, MEYERINK A, BLASSE G. Energy transfer between  $\text{Eu}^{3+}$  ions in a lattice with two different crystallographic sites:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ [J]. *J Luminescence*, 1987, 37: 9–20.
- [16] 陈宝玖, 王海宇, 鄂书林, 黄世华. 从  $\text{Eu}^{3+}$  发射光谱获得 J-O 参数  $\Omega_2, \Omega_4$  [J]. *发光学报*, 2001, 22(2): 139–142. CHEN Bao-jiu, WANG Hai-yu, E Shu-lin, HUANG Shi-hua. Obtaining of J-O Parameters ( $\Omega_2, \Omega_4$ ) from Emission Spectra of  $\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2001, 22(2): 139–142.

(编辑 陈爱华)