

(Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : RE³⁺ (RE=Ce, Tb)的 VUV 发光及 Ce³⁺ → Tb³⁺ 的能量传递

张忠义^{1,2}, 张韫宏^{1*}, 李晓丽², 沈雷军², 韩 莉², 周永勃², 徐建华³, 黄 艳³

1. 北京理工大学化学物理研究所, 北京 100081
2. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030
3. 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039

摘要 采用高温固相反应合成磁铅矿型(Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : RE³⁺ (RE=Ce, Tb)发光材料, X射线衍射结果证明生成单一磁铅矿型结构。Ce³⁺产生302 nm的发射峰和340 nm左右的不太明显的肩, 分别对应于5d→²F_{5/2}和5d→²F_{7/2}跃迁; 激发光谱显示两个宽带峰, 158 nm峰对应于基质吸收, 260 nm峰是由4f-5d跃迁引起的。Tb³⁺的发射光谱显示特征的⁵D₃→⁷F_j (j=2, 3, 4, 5)和⁵D₄→⁷F_j (j=4, 5, 6)跃迁; 在激发光谱中, 160 nm左右的峰是由基质吸收和Tb³⁺-O²⁻电荷迁移带交迭产生的, 193 nm峰是Tb³⁺的4f-5d自旋允许跃迁引起的, 233 nm弱的峰是自旋禁戒4f-5d跃迁产生的。Ce³⁺的发射和Tb³⁺的f-f跃迁吸收(~320 nm)完全交迭, 并且Tb³⁺的发光强度随Ce³⁺的浓度增加而增强, 从激发光谱看出, Tb³⁺发光部分来自于Ce³⁺的吸收, 具有Ce³⁺→Tb³⁺能量传递。

关键词 磁铅矿型铝酸盐; Ce³⁺和Tb³⁺; VUV; 能量传递

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)08-1737-04

引言

碱土金属铝酸盐作为高效发光基质材料被广泛研究, 在掺杂稀土元素Eu²⁺后作为节能灯用蓝色荧光粉^[1]; 在掺入Mn²⁺时又用作等离子平板电视用绿色荧光粉。近年来, 由于等离子平板显示和无汞荧光灯发光材料的需要, 稀土元素掺杂的无机化合物的真空紫外(VUV)发光性质, 吸引众多人员去研究^[2-5]; 同时也进行目前商用材料的发光性能改进。例如, 在Zn₂SiO₄ : Mn²⁺体系中, 通过增加激活剂Mn²⁺的浓度来缩短余辉时间^[6,7]; 通过共掺杂Al³⁺/Li⁺使荧光寿命降低^[8]; Kolk^[9]通过共掺杂Ba²⁺和Gd³⁺荧光寿命降低, 而发光效率仍然维持在86%。

Tb³⁺作为绿色发光材料的激活剂已得到许多应用, 如节能灯用三基色绿粉LaPO₄ : Ce³⁺, Tb³⁺, X射线增感屏用绿色发光材料等^[10, 11]。但在等离子平板显示和无汞荧光灯领域, 还未使用掺Tb³⁺的发光材料。由于Tb³⁺的发射具有较好的显色性, 而目前等离子平板显示所用绿色发光材料存在

余辉时间长的缺点, 通过研究Tb³⁺在无机化合物中真空紫外发光和4f-5d跃迁, 以期得到性能较好的发光材料。我们用高温固相反应合成了(Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : Ce³⁺, Tb³⁺发光材料, 研究了其的真空紫外发光性质和Ce³⁺→Tb³⁺的能量传递。

1 实验

1.1 材料合成

称取一定量的MgO(A.R.), SrCO₃(A.R.), BaCO₃(A.R.), CeO₂(99.99%), Tb₄O₇(99.99%), Al₂O₃(光谱纯)以及助熔剂, 在玛瑙研钵中加入少量丙酮充分研磨混合均匀, 放入刚玉坩埚中, 在1400~1600℃灼烧4~6h, 自然冷却后取出研细; 用去离子水洗涤三次至中性, 在红外烘箱110℃烘干。在1200℃, CO气氛中灼烧2~4h, 冷却后取出研细即得样品。

1.2 测试

材料的晶体结构分析使用Shimadzu XRD-6000型X射

收稿日期: 2007-03-26, 修订日期: 2007-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20673012)和内蒙古科技攻关项目(20020204)资助

作者简介: 张忠义, 1963年生, 北京理工大学化学物理研究所博士研究生 e-mail: zhang_zhyi@sina.com

* 通讯联系人 e-mail: yhz@bit.edu.cn

线衍射仪进行;真空紫外光谱使用中国科学院高能物理研究所同步辐射设备进行,在相同的激发条件下,样品的激发光谱用水杨酸钠进行校正。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

(Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : Tb³⁺ 的粉末 X-射线衍射如图 1 所示。可以看出,最强的衍射峰对应于 114 衍射面,不同于 β -Al₂O₃ 型晶体结构的 107 衍射面为最强衍射峰,所有衍射峰和标准的 SrAl₁₂O₁₉ (PDF # 80-1195) 匹配,表明生成了单相磁铅矿型晶体结构,具有 P6₃/mmc(194) 空间群。磁铅矿 SrAl₁₂O₁₉ 型结构是在中心原子和氧原子形成的尖晶石结构的 Al₁₁O₁₆⁺ 层之间存在 SrAlO₃⁻ 层^[12], Sr²⁺ 和氧离子形成十二配位。实验中发现,这种类型的结构,依赖于碱土金属离子的半径以及和中心原子的匹配。由于稀土离子取代 Sr²⁺ 引起体系的电荷不平衡,为了保持电荷平衡,在体系中加入适量的 Mg²⁺ 有助于保持材料的电荷平衡, Mg²⁺ 的加入取代中心的 Al³⁺ 会产生晶胞参数中 *c* 值的增加,这已被 X-射线衍射分析所证实。少量的 Ba²⁺ 的加入,可以提高材料的紫外发光强度。因此通过选择加入适量的 Mg²⁺ 和 Ba²⁺, 不仅有助于单一磁铅矿型 (Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : Tb³⁺ 的形成,而且还可提高发光强度。

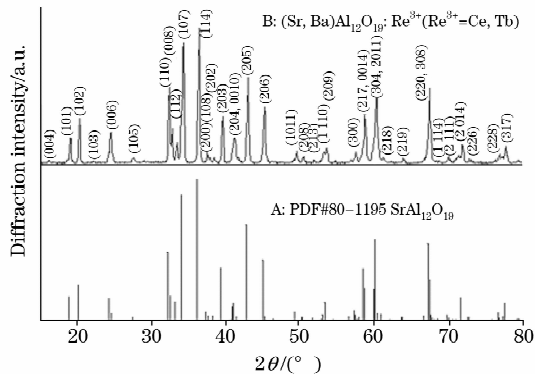


Fig. 1 Comparison of X-ray diffraction patterns between (Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : RE³⁺ (B) and SrAl₁₂O₁₉ (PDF # 80-1195)(A)

2.2 (Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : RE (RE=Ce³⁺, Tb³⁺) 的 VUV 发光性质

Ce³⁺ 的发光是由 4*f*-5*d* 允许跃迁引起的,由于 5*d* 轨道受晶场强度的影响较大,因此在氟化物中,产生 320 nm 的发射峰^[13],而在碱土金属硫化物中产生绿色发光^[14, 15]。在 (Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : Ce_{0.03}³⁺ 中,产生 302 nm 发射峰和不太明显的 340 nm 左右的肩,二者的能量差约为 2 000 cm⁻¹,分别对应于 Ce³⁺ 的 5*d*→²F_{5/2} 和 5*d*→²F_{7/2} 跃迁,如图 2A 所示。激发光谱显示两个宽带峰,峰位分别为 158 和 260 nm,前者是由基质吸收引起的,后者是由 Ce³⁺ 的 4*f*→5*d* 跃迁产生的,如图 3 所示。其中 260 nm 峰劈裂为 5 个峰,峰位分别为 222, 234, 242, 254 和 260 nm,分别用这几个波长作发射光

谱,发射光谱没有变化,说明只有一种 Ce³⁺ 格位存在, Ce³⁺ 周围的对称性也比较低。

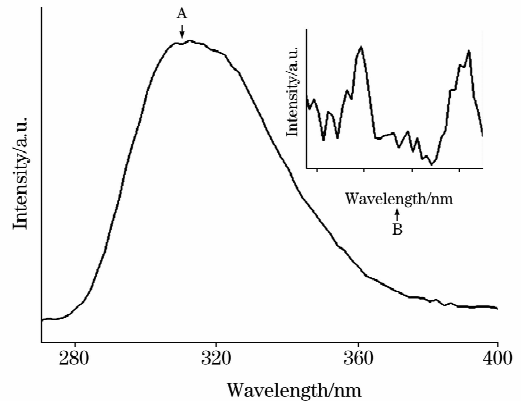


Fig. 2 (A) Emission spectrum of (Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : Ce_{0.03}³⁺ ($\lambda_{em} = 260$ nm); (B) Excitation spectrum of (Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : Tb_{0.05}³⁺ in range of 300-350 nm ($\lambda_{em} = 543$ nm)

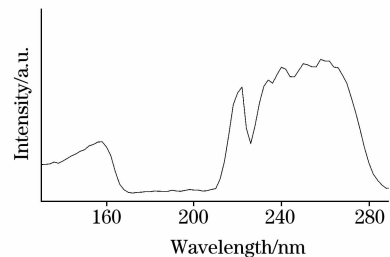


Fig. 3 Excitation spectrum of (Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : Ce_{0.03}³⁺ ($\lambda_{em} = 302$ nm)

在 (Sr, Ba)Al₁₂O₁₉ : Tb_{0.05}³⁺ 中,发射光谱主要产生 ⁵D₃→⁷F_{*j*} (*j*=2, 3, 4, 5) 和 ⁵D₄→⁷F_{*j*} (*j*=4, 5, 6) 跃迁如图 4 所示,发射光谱随 Tb³⁺ 的浓度增加发生变化,在比较低的 Tb³⁺ 浓度下,主要产生 ⁵D₃→⁷F_{*j*} 跃迁,随着 Tb³⁺ 的浓度继续增加, ⁵D₄→⁷F_{*j*} 跃迁逐渐增强,产生这一变化的原因是 ⁵D₃ 能级和 ⁵D₄ 能级间以及 ⁷D 能级和 ⁵D₄ 能级间的交叉弛豫引起的^[16, 17]。在 130~350 nm 范围内,激发光谱主要由 3 部分组成,其中 160 nm 峰是一个不完全对称的峰,是由基质吸收和 Tb³⁺-O²⁻ 的电荷迁移带交迭产生的。虽然根据 Jrgensen's 公式计算氧化物中 Tb³⁺-O²⁻ 的电荷迁移带在 ~150 nm 左右,但该峰随碱土金属离子的变化而发生变化。我们应用 Dorenbos^[18] 方程计算了 Ce³⁺ 在该体系中的 4*f*-5*d* 能级降低值 D(Ce, A)=10 878 cm⁻¹,说明稀土离子所处的晶场强度比较弱;随基质中镁含量的增加,该峰向长波方向移动;随钡含量的逐渐增加,该峰向长波方向移动,直到完全被钡取代后,该峰完全消失。由于铽离子进入晶格将取代铈,而铈在磁铅矿中和氧是十二配位的,因此铽离子处于高配位数、低晶场强度的环境中,从而使 Tb³⁺-O²⁻ 的电荷迁移带向长波方向移动。193 nm 峰是 Tb³⁺ 的自旋允许 4*f*-5*d* 跃迁引起的;峰位在 233 nm 的较弱的球形峰是 Tb³⁺ 的自旋禁戒 4*f*-5*d* 跃迁产生的;我们根据 Dorenbos 公式^[19] 计算了

铽离子在该体系中的 $4f-5d$ 跃迁能级, 和实验中观察到的结果完全一致。而在 320 nm 的较弱的线状峰是 Tb^{3+} 的 $f-f$ 跃迁引起的, 如图 5b 所示。

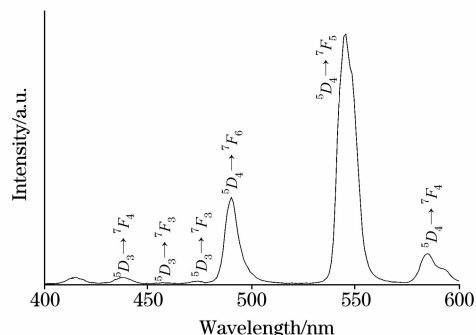


Fig. 4 The emission spectrum of $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : Tb_{0.05}$ ($\lambda_{ex} = 160$ nm)

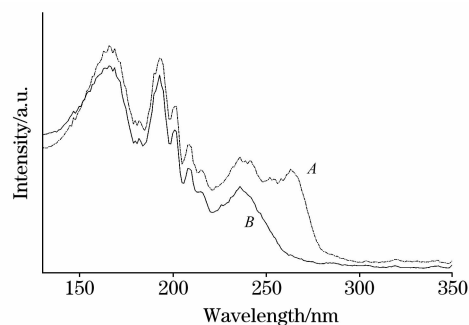


Fig. 5 Excitation spectra of $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : RE^{3+}$ ($RE=Ce^{3+}, Tb^{3+}$) ($\lambda_{em} = 545$ nm)
Dash line: $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : Tb_{0.05}, Ce_{0.01}$;
Solid line: $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : Tb_{0.05}$

2.3 $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : RE(RE=Ce^{3+}, Tb^{3+})$ 中 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量传递

在 $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : Tb_{0.05}, Ce_{0.03}$ 中, 激发光谱产生 Ce^{3+} 的 $4f-5d$ 跃迁, 如图 5a 所示, 峰位在 260 nm 峰是 Ce^{3+} 离子的 $4f-5d$ 吸收产生的, 从激发光谱中还可以看出, 在波长大于 160 nm 时, 共掺杂 Ce^{3+} 后, Tb^{3+} 的吸收峰明显增强, 说明 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 具有能量传递。众所周知, 在研究离子间的能量传递时, 比较有效的方法是测试敏化剂和激活剂的荧光寿命, 根据它们的单掺和双掺寿命的变化来判断能量传

递。此外, 产生能量传递的前提条件之一是敏化剂的发射和激活剂的吸收交迭, 其次在掺入敏化剂后, 激活剂的发光强度大幅增加。为了证实磁铅矿铝酸盐中 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量传递, 在 Ce^{3+} 的发射光谱范围内, 我们测定了 Tb^{3+} 的激发光谱, 如图 2B 所示。从图中可以看出, Ce^{3+} 的发射和 Tb^{3+} 的 $f-f$ 跃迁吸收发生交迭, 从而使该体系中 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 能量传递非常有效, 掺入少量的 Ce^{3+} 后, Tb^{3+} 的发光便得到大大增强。在固定 Tb^{3+} 的浓度不变的情况下, 随着 Ce^{3+} 的浓度增加, 在 254 nm 波长光激发下, Tb^{3+} 的发光逐渐增强, 当 Ce^{3+} 的浓度增加到 0.03 mol% 时, 共掺杂 Ce^{3+} 后, Tb^{3+} 的发光强度是单掺 Tb^{3+} 的 2 倍, 如图 6 所示, 说明 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 具有能量传递效应。

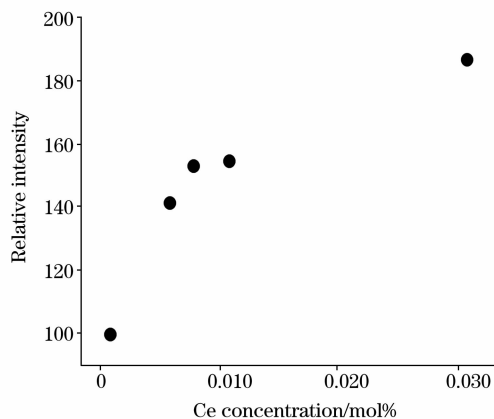


Fig. 6 The luminescent intensity of ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transition changes with the Ce^{3+} ion concentrations in the $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : Tb_{0.05}, Ce_x^{3+}$

3 结 论

- (1) 采用高温固相反应技术合成了具有单一磁铅矿型碱土金属复合的铝酸盐;
- (2) Tb^{3+} 产生 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ 和 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ 特征跃迁; 在激发光谱中, 观察到 $Tb^{3+} \rightarrow O^{2-}$ 电荷迁移带和基质吸收的交迭, 自旋允许的 $4f-5d$ 跃迁以及自旋禁戒的 $4f-5d$ 跃迁;
- (3) 在该体系中, 存在 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 离子的能量传递, 使 Tb^{3+} 的发光大幅度增加。

参 考 文 献

- [1] Stevels A L N, Versteegen J M P J. Journal of Luminescence, 1974, 14: 207.
- [2] Bettman M, Ternner L L. Inorganic Chemistry, 1971, 10: 1442.
- [3] Liang Hongbin, Tao Ye, Su Qiang, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 167: 435.
- [4] Lammers J J, Verhaar H C G, Blasse G. Materials Chemical Physics, 1986, 16: 63.
- [5] Ronda C R. Journal of Luminescence, 1997, 72-74: 49.
- [6] Morell A, Khiati N E. Journal of the Electrochemistry Society, 1993, 140: 2019.
- [7] Barthou C, Benoit J, Benalloul P, et al. Journal of the Electrochemistry Society, 1994, 141: 524.
- [8] Li Q H, Komarneni S, White W B, et al. Extended Abstracts of the 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, Huntington beach, CA, 1997. 21.
- [9] Kolk E van der, Dorenbos P, Eijk C W E van, et al. Journal of Luminescence, 2000, 87-89: 1246.

- [10] Youmo Li, Guillen F, Fouassier C, et al. Journal of the Electrochemistry Society: Solid State Technology, 1985, 132(3): 717.
- [11] SHI Yan-ning, HE Da-wei, LIANG Zhong-yi(史艳宁, 何大伟, 梁忠益). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 809.
- [12] Iyi N, Inoue Z, Takenawa S, et al. Journal of Solid State Chemistry, 1984, 52: 66.
- [13] Banks E, Srivastava A M, Halperin A. Journal of the Electrochemistry Society, 1987, 134(6): 1584.
- [14] ZHANG Zhong-yi, SU Qiang, LÜ Yu-hua. Proceedings of the 2nd International Conference on Rare Earth Development and Applications. Beijing: International Academic Publishers, 1991, Vol. 2, 778.
- [15] ZHANG Zhong-yi, SU Qiang, LÜ Yu-hua(张忠义, 苏 锵, 吕玉华). Chinese Rare Earths(稀土), 1991, 12: 11.
- [16] Raue R, Nieuwesteeg K, Busselt W. Journal of Luminescence, 1991, 48-49: 485.
- [17] Hayakawa T, Kamata N, Yamada K. Journal of Luminescence, 1996, 68: 179.
- [18] Dorenbos P. Journal of Luminescence, 2000, 87-89: 970.
- [19] Dorenbos P. Journal of Luminescence, 2000, 91: 91.

The VUV Luminescence Properties and the $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ Energy Transfer in the $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19}$

ZHANG Zhong-yi^{1,2}, ZHANG Yun-hong^{1*}, LI Xiao-li², SHEN Lei-jun², HAN Li², ZHOU Yong-bo², XU Jian-hua³, HUANG Yan³

1. The Institute of Chemical Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

2. Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou 014030, China

3. Laboratory of Beijing Synchrotron Radiation, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract The $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : RE^{3+}$ ($RE=Ce, Tb$) compounds have been synthesized by the solid state reaction technology. The single-phase magnetoplumbite-type crystal structure has been identified by the X-ray diffraction analysis. The 302 nm peak and ~ 340 nm not-clear shoulder are correspondence to the $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ and $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transitions in the emission spectrum, respectively. The 158 nm peak and 260 nm peak are separately contributed to the host absorption and $4f-5d$ transition of Ce^{3+} in the excitation spectrum. The characteristic emission of ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ ($j=2, 3, 4, 5$) and ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ($j=4, 5, 6$) transitions in the range of 400-600 nm are assigned in the emission spectrum of $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : Tb_{0.05}^{3+}$. The ~ 160 nm peaks arises from the overlap of the $Tb^{3+}-O^{2-}$ charge transfer band and the host absorption. The 193 nm and 233 nm peaks are attributed by the spin-allowed $4f-5d$ transition and the spin-forbidden transition, respectively. The overlap between the emission of Ce^{3+} and the $f-f$ transition absorption of Tb^{3+} exists in the $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : Tb^{3+}, Ce^{3+}$ compounds. The luminescence intensity of Tb^{3+} increases with the increase of the Ce^{3+} ion concentration. When the Ce^{3+} ion concentration reaches about 0.03 mole, the luminescence intensity of Tb^{3+} ion is nearly two times comparing with the non-codoping Ce^{3+} ion compounds. When the emission wavelength is 543 nm, the excitation spectra exhibit the $4f-5d$ absorption of Ce^{3+} besides the host absorption and $4f-5d$ transitions of Tb^{3+} in the $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : Tb^{3+}, Ce^{3+}$ compounds. According to the excitation spectrum, the part of the emission of Tb^{3+} comes from the absorption of Ce^{3+} ion. Therefore, it is illustrated that the $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ energy transfer has been existed in the $(Sr, Ba)Al_{12}O_{19} : RE^{3+}$ ($RE=Ce, Tb$) compounds.

Keywords $(Sr, Ba)Al_{12}O_{17}$; Ce^{3+} and Tb^{3+} ; VUV; Energy Transfer

(Received Mar. 26, 2007; accepted Jun. 28, 2007)

* Corresponding author