

CaMgSi₂O₆ : Eu 的真空紫外光谱特性

周丹, 何大伟*, 侯涛

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

摘要 采用高温固相反应利用原料 CaCO₃, MgO, SiO₂ 和 Eu₂O₃ 合成了 CaMgSi₂O₆ : Eu³⁺ 样品, 并研究了其结构特性、光谱特性。CaMgSi₂O₆ : Eu³⁺ 属于单斜晶系, 基质掺入 Eu 离子后结构没有明显变化。CaMgSi₂O₆ : Eu³⁺ 在 147 nm 真空紫外光激发下呈红色发射, 发射主峰位于 611 nm, 是 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ → ⁷F₂ 跃迁的典型发射。当 Eu³⁺ 的相对摩尔浓度在 0.02 到 0.10 mol 之间变化时, 由相关数据可以发现浓度猝灭现象发生。CaMgSi₂O₆ : Eu²⁺ 在 172 nm 真空紫外光激发下呈蓝色发射, 发射主峰位于 452 nm, 是 Eu²⁺ 的 5d → 4f 跃迁的典型发射。添加不同浓度的 H₃BO₃ 后可大大提高样品的发光强度。

关键词 CaMgSi₂O₆ : Eu; 等离子显示屏; 真空紫外

中图分类号: O614.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)05-0978-04

引言

为了获得高清晰度大屏幕等离子平板显示器, 除了驱动电路以外, 最重要的是发光材料, 即性能比较好的荧光粉。而荧光粉的发光就是依靠在电压的作用下变为等离子状态的惰性气体的激发而来的。在 PDP 中惰性气体的发射波长位于真空紫外, 其主要的发射波长为 130, 147 和 172 nm^[1]。众所周知, Zn₂SiO₄ : Mn²⁺ 作为绿色荧光粉在真空紫外的激发下有很好的发光效率的稳定性。基于这一性质, 我们选择了以硅酸盐为基质的荧光粉进行研究, 在此文中我们合成了发红光的 CaMgSi₂O₆ : Eu³⁺ 和发蓝光的 CaMgSi₂O₆ : Eu²⁺ 荧光粉, 并对样品的真空紫外区激发光谱及相应的发射光谱进行了探讨。

2 实验

采用高温固相反应法制备样品。按一定的摩尔比称取相应量的 CaCO₃ (A. R.), MgO(A. R.), SiO₂ (A. R.), Eu₂O₃ (99.99%), H₃BO₃ (A. R.)。在玛瑙研钵中充分混合研磨后放入刚玉坩埚, 在碳还原气氛下于 1 250 °C 烧结 3 h, 冷却至室温后, 研细即得样品。样品的结构采用日本理光 Dmax-RB 型转阳极 X 射线衍射仪检测。样品 VUV 激发光谱和真空紫外激发下发射光谱, 是在北京交通大学光电子技术研究所的真空紫外光谱仪上进行检测, 所有样品均在室温下进行检

测, 其中激发光谱由水杨酸钠校正。

2 结果与讨论

2.1 X 射线分析

CaMgSi₂O₆ 的粉末 X 射线衍射谱及结构图^[2]如图 1 所示, 由图 1 可见, 其数据与 JSPDS 标准卡符合得较好。同时, 基质掺入激活离子后结构没有明显变化, 这表明在该实验条件下, 可以合成晶体结构为单斜晶系的硅酸钙镁石结构。依据泡利定则, 因为 Eu 离子和 Ca 离子的半径比较接近, 所以 Eu 离子进入晶格只是取代了基质中 Ca 的晶格位置, 而不是 Mg 的晶格位置。

2.2 CaMgSi₂O₆ : Eu³⁺ 真空紫外激发光谱

图 2 是监测 611 nm 时 CaMgSi₂O₆ : Eu³⁺ 的真空紫外激发谱, 可以看到这个激发谱包括 3 个宽的谱带, 峰值分别位于 130, 168 和 217 nm。2 个谱带峰值分别位于 130 和 168 nm, 这是基质吸收带^[3]。这 2 个谱带强度相对比较强。另外一个峰值位于 217 nm 的吸收带是电荷迁移吸收带, 这个吸收带是由于 Eu³⁺ 与邻近的 O²⁻ 发生电荷迁移而产生的^[4]。

2.3 CaMgSi₂O₆ : Eu³⁺ 真空紫外发射光谱

图 3 是在 147 nm 真空紫外激发下 CaMgSi₂O₆ : xEu³⁺ (x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10) 的发射光谱。从图中可以看到 CaMgSi₂O₆ : xEu³⁺ 的发射谱中包括峰值位于 596, 611, 655 和 700 nm 的 4 个发射带, 分别对应于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ → ⁷F₁, ⁵D₀ → ⁷F₂, ⁵D₀ → ⁷F₃ 和 ⁵D₀ → ⁷F₄ 跃迁发射, 其中峰

收稿日期: 2006-01-23, 修订日期: 2006-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(10644002), 北京市自然科学基金项目(2052019)和北京市科学技术委员会项目(Y040600104711)资助

作者简介: 周丹, 女, 1980 年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: dwhe@center.njtu.edu.cn

值位于 611 nm 的发射峰最强, 这说明 Eu^{3+} 占据了非反演对称中心。 Eu^{3+} 的基态为 7F_0 , 激发态为 ${}^5D_0, {}^5D_1$, 由 5D_0 和 5D_1 跃迁到 ${}^7F_J (J=0\sim5)$ 发出各种波长的光, 这种跃迁为 $f-f$ 跃迁, 受晶场影响较小, 发射光谱为线状光谱, 发射颜色与 Eu^{3+} 在晶格中所处的位置有关。如果稀土离子占据的晶格位不具有反演对称性, 奇数的晶场分量可以使相反宇称态混入 $4f^n$ 构型能级中, 这时候电偶极跃迁不再严格禁止, 并且那些 $\Delta J=0, \pm 2$ 的跃迁对于这个变化是很敏感的, 产生的跃迁叫做超敏感跃迁^[5-7]。若 Eu^{3+} 占据对称中心位置, 则在橙区 ${}^5D_0 \sim {}^7F_1$ (大约相当于 593 nm) 产生发射。若 Eu^{3+} 未占据对称中心位置, 则在红区 ${}^5D_0 \sim {}^7F_2$ (大约相当于 618 nm) 和红外区 ${}^5D_0 \sim {}^7F_4$ 产生发射。因为一个稀土离子占据的晶格位具有反演对称性, 在 $4f^n$ 构型内能级间作为电偶极跃迁的光谱跃迁是严格禁止的, 它们只能产生遵从 $\Delta J=0, \pm 1$ 这个选择定则的磁偶极跃迁, 或者产生振动电偶极跃迁。

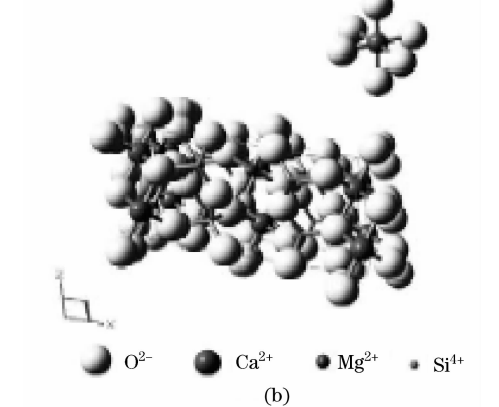
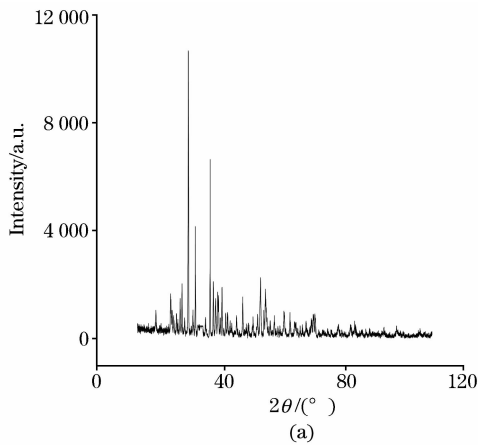


Fig. 1 X-ray diffraction pattern and structure of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ phosphor

(a): Diffraction pattern; (b): Structure of sample

从图 3 中可以看出, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光强度随 x 的变化而变化, 在 $x=0.08$ 时发光强度达到最大值, 这时荧光粉的发光性质最佳。当 Eu^{3+} 的摩尔浓度增大时, 荧光粉的发光强度应该随着发光中心的增多而增加, 但事实上不是这样的。因为能量在一个一个 Eu^{3+} 之间传递, 如

果 Eu^{3+} 的摩尔浓度很高, 它不仅不会对荧光粉的发光强度带来增强, 反而减弱了发光强度。这是因为在高激活剂摩尔浓度时, 能量在 Eu^{3+} 之间传递很可能最后被晶格中某些陷阱所俘获, 造成发光的浓度猝灭。

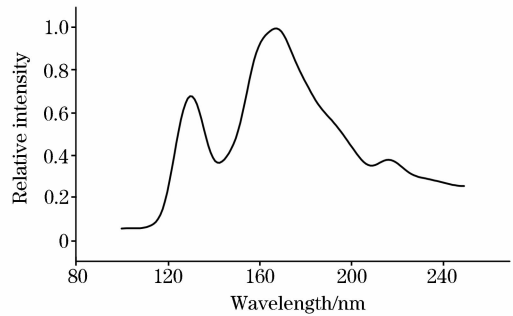


Fig. 2 VUV excitation spectrum of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$

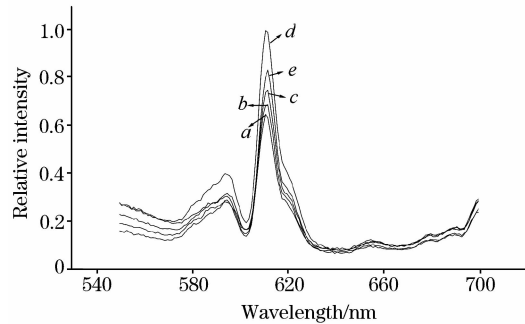


Fig. 3 VUV emission spectra of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : x\text{Eu}^{3+}$

a: $x=0.02$; b: $x=0.04$; c: $x=0.06$; d: $x=0.08$; e: $x=0.10$

2.4 H_3BO_3 加入对 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ 发光性能的影响

表 1 为添加不同浓度 H_3BO_3 后所得样品的发射峰相对强度, 可以看出作为助熔剂的 H_3BO_3 的加入大大提高了样品的发光强度。当 H_3BO_3 的浓度过高时, 样品的发光强度反而会下降, 由此确定了 H_3BO_3 的最佳浓度是 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 同时发现 H_3BO_3 的浓度于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 样品很难粉碎同时制备温度变化很大, 反而不利于样品的合成。在高温固相反应中, H_3BO_3 助熔剂的加入可更好地促进激活剂进入晶体形成发光中心, 从而提高发光材料的发光强度。

Table 1 Relative intensity (611 nm) of the samples with various H_3BO_3 concentration

H_3BO_3 的含量	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.2
相对发射强度	51.36	68.22	83.35	100	79.53	64.68	54.86

2.5 $\text{CaMgSi}_x\text{O}_{2x+2} : \text{Eu}^{3+}$ 的发光性能

$\text{CaMgSi}_x\text{O}_{2x+2} : \text{Eu}^{3+}$ 激发光谱如图 4(a) 所示, 与 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ 激发光谱图 2 相比, 在 185 nm 出现了一个新的峰值, 而峰值位于 217 nm 的电荷迁移吸收带在图中很不明显, 估计是由于杂相 CaSiO_3 存在的影响, 其机理还需进一步实验讨论。

从图 4(b)我们可以发现 $\text{CaMgSi}_x\text{O}_{2x+2} : \text{Eu}^{3+}$ 的发射强

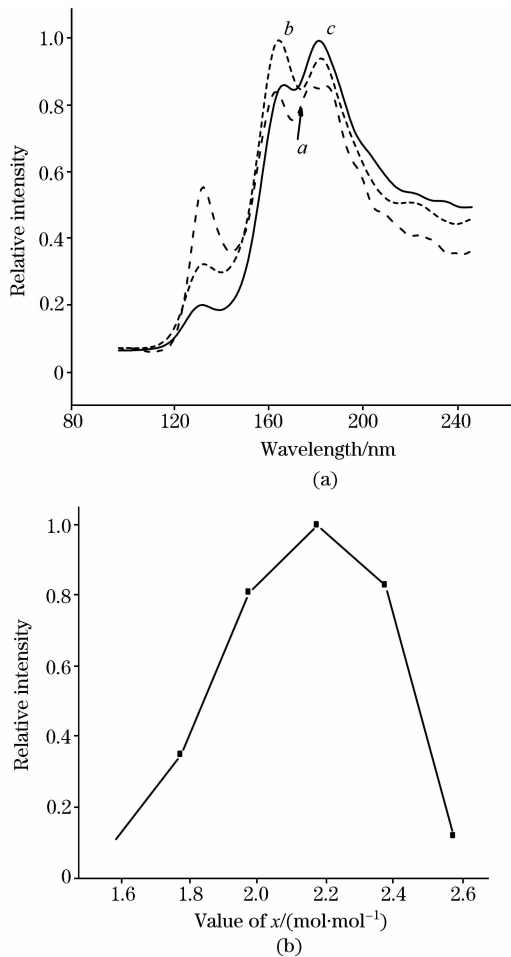


Fig. 4 (a) VUV excitation spectra of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_{6-x}\text{SiO}_x : \text{Eu}^{3+}$; (b) Intensity of the phosphors with various SiO_2 concentration

$a: x=1.8; b: x=2.2; c: x=2.4$

度随着 x 的增大而增大, 当 $x=2.2$ 时取得最大值, 此后随着 x 的增大而减小。在合成无机的荧光粉材料时过量的 SiO_2 是为了使固相反应进行得更完全, 避免在最后的合成产物中生成过多杂相 CaSiO_3 。杂相的减少, 使得 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 中的 Eu^{3+} 的激活作用加强^[8]。对于激活剂 Eu^{3+} 来说, CaSiO_3 的存在相当于另一种基质, 会降低其在基质 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 中的作用。但是如果 SiO_2 的量继续增加, 荧光粉的发射强度反而会下降, 这是由于在最后的样品中存在着大量未反应的 SiO_2 。因此, 确定 SiO_2 的合理含量是很重要的。

2.6 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ 真空紫外光谱

如图 5 所示为 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ 真空紫外发射光谱。样品 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ 在 172 nm 真空紫外光激发下的发射光谱。由图可见, 样品呈蓝色发射, 发射主峰位于 452 nm, 是 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁的典型发射。由上, Eu^{2+} 激活的 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 荧光粉在真空紫外波段 (<200 nm) 有较强吸收, 适合做 PDP 蓝色荧光粉。

Eu 是重要的低价稀土离子, 基态能级为 $4f^7 (^8S_{7/2})$, 有 7 个电子, 最低激发态可能由 $4f^7$ 能级形成, 也可能是 $4f^6 5d$

能级。如果不考虑 6 个电子的相互作用, $4f^6 5d$ 中的 $5d$ 轨道在立方场中将分裂为 E_g 和 T_{2g} , 如果 $4f^6$ 电子与 $5d$ 相互作用较强时, 能级混杂程度加强, 会给出许多吸收或激发的谱带; 如果相互作用减弱, 光谱带减少^[9, 10] (见图 6)。

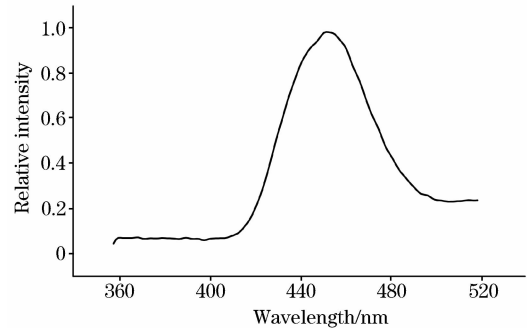


Fig. 5 VUV emission spectrum of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$

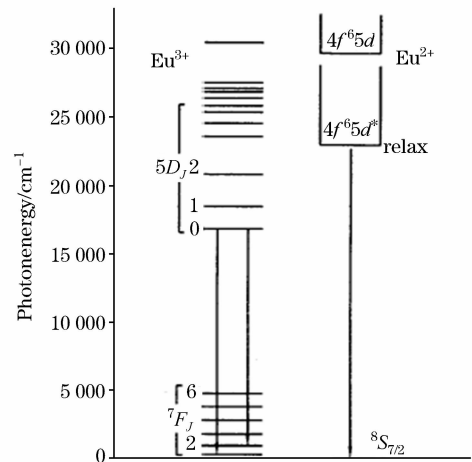


Fig. 6 Energy transfer of Eu^{3+} and Eu^{2+}

3 结 论

(1) 样品 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}$ 晶体结构为单斜晶系的硅酸钙镁石结构, 基质掺入激活离子后结构没有明显变化。

(2) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ 可见光发射 (611 nm) 的 VUV 激发谱包括一个位于在 120~190 nm 宽谱带和分散在 200~230 nm 光谱区域峰值位于 130, 168 和 217 nm 左右的谱带, 分别对应基质吸收带和电荷迁移吸收带。 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ 的发射谱中包括峰值位于 596, 611, 655 和 700 nm 四个发射带, 它们分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁发射 (其中峰值位于 611 nm 的发射峰最强, 说明 Eu^{3+} 占据了非反演对称中心)。

(3) 在高温固相反应中, H_3BO_3 助熔剂的加入更好地促进激活剂进入晶体形成发光中心从而提高发光材料 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ 的发光强度。

(4) 适当调整 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ 中 SiO_2 的相对含量, 可以提高其发光强度。

(5) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ 在 172 nm 真空紫外光激发下呈蓝色发射, 发射主峰位于 452 nm, 是 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁的典型发射。

参 考 文 献

- [1] Okazaki C, Shiiki M, Suzuki T, et al. *J. Lumin.*, 2000, 87-89: 1280.
- [2] Ling J, Cheng Kang C, Da Li M. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 360: 193.
- [3] Daud A, Kunimoto T, Yoshimatsu R, et al. *ICSE2000 Proceedings*, Nov., 2000.
- [4] You H P, Wu X Y, Zeng X Q, et al. *Materials Science and Engineering*, 2001, B86:11.
- [5] Belsky A N, Krupa J C. *Displays*, 1999, 19: 185.
- [6] Blasse G, Grabmaier B C. *Luminescence Materials*. New York: Springer-Verlag, 1994, 22.
- [7] Shionoya S, et al. *Phosphor Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 1999, 190.
- [8] Kim Y I, Nahm S H, Im W B. *J. Lumin.*, 2005, 115: 1.
- [9] QIAO Bin, ZHANG Zhong-tai TANG Zi-long, et al(乔 彬, 张中太, 唐子龙, 等). *Journal of Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)*, 2003, 21: 192.
- [10] DING Shi-jin, ZHANG Wei, XU Bao-qing, et al(丁士进, 张 卫, 徐宝庆, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2001, 21(3): 275.

VUV Spectral Properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}$

ZHOU Dan, HE Da-wei*, HOU Tao

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

Abstract $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}$ samples were synthesized by a normal solid state reaction using CaCO_3 , MgO , SiO_2 and Eu_2O_3 as starting materials. The properties of structure, VUV excitation and luminescence under VUV excitation were studied. $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}$ belongs to the monoclinic space group, and the crystal structure does not change as the crystal lattice is doped with Eu ions. The emission spectra of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{3+}$ have revealed an intense and sharp (611 nm) red color emission from Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) transition under 147 nm VUV excitation. The correlative data shows that the concentration quenching occurs when the Eu^{3+} mole concentration ranges from 0.02 to 0.10 mol. The emission spectra of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}$ have revealed an intense and sharp (452 nm) blue color emission from Eu^{2+} ($5d \rightarrow 4f$) transition under 172 nm VUV excitation. It can be seen that the intensity of the emission peak increases with increasing H_3BO_3 concentration.

Keywords $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}$; Plasma display panel; Vacuum ultraviolet

(Received Jan. 23, 2006; accepted May 8, 2006)

* Corresponding author