

Sr₃Gd(PO₄)₃:Tm³⁺的真空紫外光谱特性

李鑫, 何大伟*, 侯涛, 周丹, 卢鹏志

北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光电子实验室, 北京 100044

摘要 研究了 Sr₃Gd(PO₄)₃:Tm³⁺ 和 GdPO₄:Tm³⁺ 样品的结构特性、光谱特性。GdPO₄:Tm³⁺ 为单斜晶系, 基质掺入铈离子后结构没有明显变化。GdPO₄:Tm³⁺ 在 164 和 210 nm 附近有强烈的吸收峰。位于 164 nm 附近的强烈的吸收峰是归因于基质的吸收引起, 210 nm 附近的吸收峰则归因于 Gd³⁺ 的 ⁸S_{7/2}—⁶G_J 的能级跃迁。在 164 nm 真空紫外光激发下, 样品于 453 及 363 nm 处有较强的发射峰, 发射主峰位于 453 nm, 属于 Tm³⁺ 的 ¹D₂→³H₄ (22, 123 cm⁻¹) 跃迁的典型发射。由于阳离子质量的不同, Sr₃Gd(PO₄)₃:Tm³⁺ 在 166 nm 附近的激发峰高于 GdPO₄:Tm³⁺ 的同位置的激发峰, 其在 363 nm 处的发射有明显减弱, 而在 453 nm 处的蓝色发射有显著的增强。

关键词 磷酸盐; 激发光谱; 发射光谱; VUV; 能量传递

中图分类号: O434.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)11-2164-03

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^[1,2]。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。Monine^[3]等认为传统 PDP 用蓝色荧光粉 BAM(BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺) 的亮度衰减归因于在平板制作和运行过程中作为激活剂的二价铈离子向三价铈离子的氧化、氧的扩散或占据所引起的晶体区域浓度和晶格缺陷的变化和 BAM 中典型阶层结构中 Al/Ba 的比率的变化使得分子或者离子进入到隔层之中变得容易。掺入三价铈离子的磷酸盐则不存在上述问题, 具有非常好的稳定性及热稳定性, 具有很好的耐真空紫外光辐照和抗离子轰击的能力^[4,5]。基于这一性质, 我们合成了发蓝光的 GdPO₄:Tm³⁺ 及 Sr₃Gd(PO₄)₃:Tm³⁺ 系列荧光粉, 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。

1 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 (NH₄)₂HPO₄, SrCO₃, Tm₂O₃, Gd₂O₃。在玛瑙研钵中充分混合研磨后放入刚玉坩埚, 在 1 250 °C 下烧结 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的测量采用北京交通大学信息存储和显示材料实验室真空紫外光谱仪, 均在室温下进行, 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

Sr₃Gd(PO₄)₃ 的粉末 X 射线衍射谱如图 1 所示, 其数据与 JSPDS 标准卡片 (No. 29-1301) 符合得很好, 表明我们已很好地合成了 Sr₃Gd(PO₄)₃ 这种物质。Sr₃Gd(PO₄)₃ 具有闪铋矿的结构^[6]。它属于立方空间群, 其中 Sr, Gd 占据 16C, P 在 12a, O 在 48e 的 I43d 的空间结构^[7]。

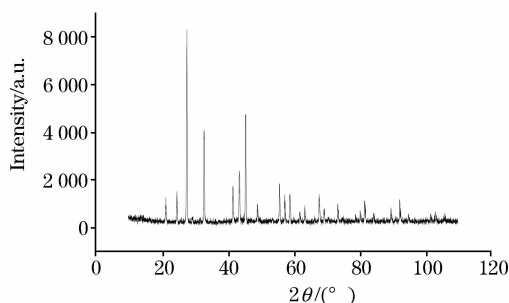


Fig. 1 X-ray power diffraction pattern of Sr₃Gd(PO₄)₃

收稿日期: 2006-05-08, 修订日期: 2006-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(59982001)和北京市自然科学基金项目(2052019)资助

作者简介: 李鑫, 1982 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@bjtu.edu.cn

2.2 GdPO₄ : Tm³⁺ 的蓝色发光特性研究

GdPO₄ : Tm³⁺ 在 164 nm 附近有强烈的吸收峰(见图 2), 其结果与 Schwarz 等^[8]报道的相似, 是由基质的吸收而引起的。在 210 nm 附近的吸收峰则归因于 Gd³⁺ 的 ⁸S_{7/2}—⁶G₇ 的能级跃迁^[9]。240~300 nm 的吸收带是掺杂离子的吸收。可见发光中心的能量部分来自基质和 Gd 离子吸收的能量传递, 部分来自其自身的直接吸收。

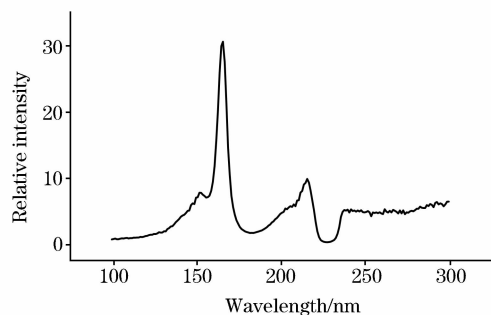


Fig. 2 VUV excitation spectrum of GdPO₄ : Tm³⁺ (Tm³⁺ 4%) (454 nm)

图 3 为 GdPO₄ : Tm³⁺ 的发射光谱, 由图可见 Tm³⁺ 的含量在 4% 时 GdPO₄ : Tm³⁺ 的发射强度最大, 随着含量的增加其强度逐渐减弱, 而发生浓度猝灭。样品在 453 及 363 nm 处的较强的发射峰为 Tm³⁺ 的特征峰。其中位于可见光区域的 453 nm 的发射对应于 Tm³⁺ 的 ¹D₂→³H₄ (22, 123 cm⁻¹) 的跃迁。363 nm 处的发射对应于 Tm³⁺ 的 ¹D₂→³H₆ (27, 624 cm⁻¹) 的跃迁。位于 453 nm 的发射峰其半高全宽大约为 10 nm, 具有较好的色纯度。

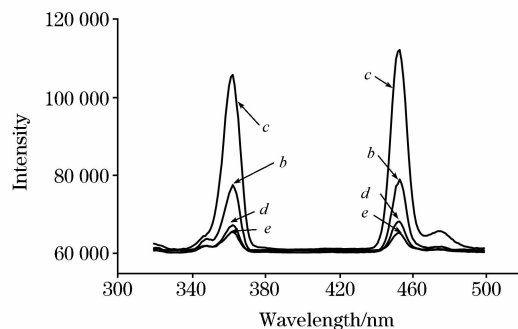


Fig. 3 The emission spectra of GdPO₄ : Tm³⁺ under 161 nm

Content of Tm³⁺: c: 4%; b: 6%; d: 8%; e: 10%

2.3 Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ 的蓝色发光特性研究

与 GdPO₄ : Tm³⁺ 相对应, Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ 样品在 453 及 363 nm 处有较强的发射峰(见图 4)。其中位于可见光区域的 453 nm 的发射对应于 Tm³⁺ 的 ¹D₂→³H₄ (22, 123 cm⁻¹) 的跃迁。363 nm 处的发射对应于 Tm³⁺ 的 ¹D₂→³H₆ (27, 624 cm⁻¹) 的跃迁。同时我们发现随着 Tm³⁺ 含量的增加, 样品在 363 nm 处的发射有明显减弱, 而在 453 nm 处

的发射有显著的增强, 由于 365 nm 处的发射谱峰归属于 ¹D₂→³H₆ 的跃迁, 当 Tm³⁺ 被激发到 ¹I₆ 态后, 必须通过多声子弛豫到 ¹D₂ 态后, 才能产生 365 nm 处的 ¹D₂→³H₆ 的跃迁。Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ 中阳离子质量比 GdPO₄ : Tm³⁺ 的质量低, 其晶格振动的动量小, 声子能量有所降低, 使得多声子弛豫过程所需的声子数目增加, 因而多声子弛豫概率下降, 故使得 Tm³⁺ 在 Sr₃Gd(PO₄)₃ 中 365 nm 左右处 ¹D₂→³H₆ 的跃迁减弱。

可见 Sr 的加入使样品的结构发生了变化, 使得样品在紫外区域的发射减弱, 同时增强了蓝色的发射。样品将更加有利于 PDP 的使用。

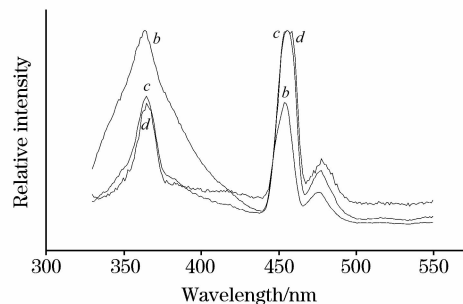


Fig. 4 The emission spectra of Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ under 161 nm

Content of Tm³⁺: b: 4%; c: 6%; d: 8%

图 5 中 Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ 及 GdPO₄ : Tm³⁺ 在 166 nm 处都有较强的吸收峰, 但由于基质的不同, 其吸收强度有显著改变, 正说明了上面所述样品在 166 nm 的吸收峰归因于基质的强烈吸收。而位于 210 nm 附近归因于 Gd³⁺ 的 ⁸S_{7/2}—⁶G₇ 的能级跃迁的小的吸收峰则没有变化, 以及位于 240~300 nm 的归因于掺杂离子吸收的吸收带也因 Tm 离子的掺杂浓度不变而没有变化。对于 Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ 其在 166 nm 附近的基质吸收相对于 GdPO₄ : Tm³⁺ 有所提高, Sr₃Gd(PO₄)₃ 为磷钇矿结构, GdPO₄ 为独居石结构, Tm³⁺ 离子在 Sr₃Gd(PO₄)₃ 中的键长比在 GdPO₄ 中的短, 因此在 Sr₃Gd(PO₄)₃ 中周围晶场对 Tm³⁺ 离子的作用强, Tm³⁺ 离子与基质间的能量传递作用更强, 导致其基质吸收带强度比在 GdPO₄ 中的强。

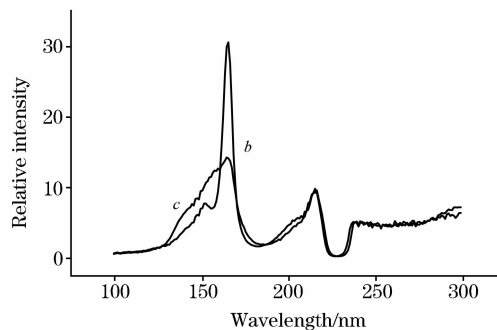


Fig. 5 VUV excitation spectra of Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ (Tm³⁺ 4%) (b) and GdPO₄ : Tm³⁺ (Tm³⁺ 4%) (c)

3 结 论

GdPO₄ : Tm³⁺ 样品在真空紫外波段有较强吸收, 164 nm 附近的强烈的吸收峰是归因于基质的吸收引起。在 210 nm 附近的吸收峰则归因于 Gd³⁺ 的 ⁸S_{7/2}—⁶G_J 的能级跃迁。该样品在 161 nm 真空紫外激发下, 在可见光区域的 453 nm 及紫外波段的 363 nm 处有较强的发射峰, 位于 453 nm 的

射峰其半高全宽大约为 10 nm, 具有较好的色纯度。Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ 中 Sr 的加入使样品的结构发生了变化, Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ 中阳离子质量比 GdPO₄ : Tm³⁺ 的质量低, 其晶格振动的动量小, 声子能量有所降低, 使得多声子弛豫过程所需的声子数目增加, 因而多声子弛豫概率下降, 故使得 Tm³⁺ 在 Sr₃Gd(PO₄)₃ 中 365 nm 左右处 ¹D₂→³H₆ 的跃迁减弱, 同时增强了 453 nm 处的蓝色发射。

参 考 文 献

- [1] Chang-hong Kim. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311: 33.
- [2] Rao R P. Journal of the Electrochem. Soc., 2003, 150(8): H165.
- [3] Monine B, Bizarri G. Optical Materials, 2006, 28: 58.
- [4] Sasum U, Kloss M. Journal of Luminescence, 1997, 72-74: 255.
- [5] Plasmaco Inc., Industrial Co. Ltd. Journal of Luminescence 2005, 113: 271.
- [6] Liang Hongbin, Tao Ye, Xu Jianguhua. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177: 901.
- [7] Segal D J, Santoro R P, Newnham R E. Zeit. Kristallog., 1966, 123: 1.
- [8] Schwarz L, Finke B, Kloss M. Journal of Luminescence, 1997, 72-74: 257.
- [9] LIU Duan-yang, HE Da-wei, KANG Kai, et al(刘端阳, 何大伟, 康 凯, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1034.

VUV Spectral Properties of GdPO₄ : Tm³⁺ and Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺

LI Xin, HE Da-wei*, HOU Tao, ZHOU Dan, LU Peng-zhi

Lab of Materials for Information Storage and Display, Institute of Photoelectron Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract GdPO₄ : Tm³⁺ and Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ samples were prepared by solid state reaction. The properties of structure, VUV excitation and luminescence under VUV excitation were studied. GdPO₄ : Tm³⁺ belongs to the monoclinic space group, and the crystal structure does not change as the crystal lattice is doped with Tm ions. The excitation spectra of GdPO₄ : Tm³⁺ show strong absorption at 164 and 210 nm due the to host and the ⁸S_{7/2}—⁶G_J transition of Gd³⁺, respectively. The emission spectra of GdPO₄ : Tm³⁺ reveal two intense and sharp emission peaks (453 nm and 363 nm) under 166 nm VUV excitation. The chief emission is at 453 nm from the typical Tm³⁺ ¹D₂→³H₄ (22, 123 cm⁻¹) transition. The emission spectra of Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ at 363 nm is weakened, while the blue emission at 453 nm is strengthened because the excitation spectra of Sr₃Gd(PO₄)₃ : Tm³⁺ at 166 nm are higher than that of GdPO₄ : Tm³⁺.

Keywords Phosphate; Excitation spectra; Emission spectra; VUV; Energy transfer

(Received May 8, 2006; accepted Aug. 16, 2006)

* Corresponding author