

# (Y,Gd)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Tb 的真空紫外光谱特性

刘端阳<sup>1</sup>, 何大伟<sup>1\*</sup>, 康凯<sup>1</sup>, 刘春棠<sup>1</sup>, 李少霞<sup>1</sup>, 沈芳<sup>1</sup>, 陶冶<sup>2</sup>

1. 北京交通大学光电子技术研究所, 信息存储和显示材料实验室, 北京 100044

2. 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039

**摘要** (Y,Gd)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 属于三角晶系, 具有 R32 的空间群, 掺入 Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 杂质后, 其晶格结构没有变化。(Y,Gd)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Tb 随着 Gd<sup>3+</sup> 摩尔浓度增大, 基质吸收带红移。Gd<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup> 之间存在着很有效的能量传递。Gd<sup>3+</sup> 摩尔浓度在一定范围内(0~0.75 mol)增大时, 样品在 120~300 nm 光谱范围内的激发强度均是增强的; 但是, Gd<sup>3+</sup> 浓度过高造成 Gd<sup>3+</sup> 的发射增强, GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Tb 在 120~240 nm 光谱范围内激发强度很明显下降。(Y,Gd)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Ce, Tb 在真空紫外激发下, 发现 Tb<sup>3+</sup> 的发光明显的被 Ce<sup>3+</sup> 猝灭。

**主题词** (Y,Gd)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; PDP(等离子平板显示器); VUV(真空紫外), 猝灭

**中图分类号**: TQ174; O65 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)07-1034-04

## 引言

等离子体平板显示 PDP(plasma display panel)作为新世纪最具潜力的数字显示器之一, 在 102~152 cm 范围大屏幕显示领域与其他显示技术相比具有明显的优势<sup>[1, 2]</sup>。PDP 器件由微电极和荧光材料构成, 器件中充满惰性气体, 在电场的作用下发生等离子体放电, 产生真空紫外光(vacuum ultraviolet, VUV,  $E > 50\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ), 激发器件上的荧光材料发出可见光<sup>[3]</sup>。作为 PDP 器件的关键技术之一, 高效荧光粉性能的研究和新材料的开发成为人们研究的热点。硼铝酸盐在 VUV 区有很强的吸收, 同时具有很好的耐真空紫外光辐照和抗离子轰击的能力<sup>[4]</sup>。因此我们合成了 Ce, Tb 掺杂的(Y,Gd)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:RE(RE=Ce, Tb)样品, 并研究了其结构特性和真空紫外光谱特性, 这些研究有利于我们了解其基质能带结构以及基质与激活离子之间的能量传递。

## 1 实验

用高温固相反应法合成样品。按一定的摩尔比称取相应量的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (99.99%), CeO<sub>2</sub> (99.99%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (荧光纯), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (99.95%), 其中 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 要稍微过量, 在玛瑙研钵中充分研磨, 待混合均匀后放入刚玉坩埚中, 将其再置于 1 100 °C 高温炉内, 碳还原气氛下烧结 4 h, 取出冷却, 将产物粉碎即得所需样品。

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-UV 激发光谱和 172 nm 真空紫外激发下发射光谱的测量在北京正负电子对撞机国家实验室同步辐射 VUV 光谱实验站上进行, 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

(Y,Gd)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的粉末 X 射线衍射谱如图 1 所示, 由图 1 可见, 其数据与 JSPDS 标准卡(No. 840338)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三角晶系的碳酸钙萤石结构, 具有 R32 的空间群(No. 155)<sup>[5]</sup>的 Ce, Tb 掺杂(Y, Gd)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:RE 样品。其中, Ce, Tb 离子进入晶格只是取代了基质中的 Y 和 Gd 的晶格位置。

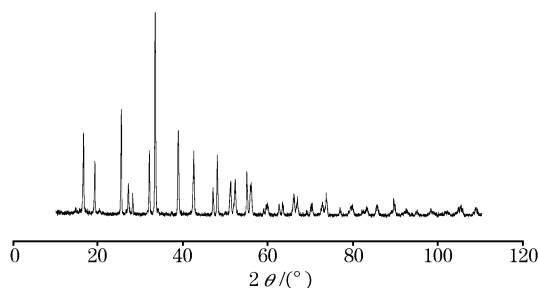


Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of (Y, Gd)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

### 2.2 (Y,Gd<sub>x</sub>)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Tb 的真空紫外激发谱

收稿日期: 2003-12-18, 修订日期: 2004-05-12

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

作者简介: 刘端阳, 女, 1978 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

图 2 是  $(Y, Gd_x)Al_3(BO_3)_4:Tb$  监测可见光发射 (540 nm) 的 VUV 激发谱,  $x$  表示  $Gd^{3+}$  的摩尔浓度。从图 2 可以看出, 激发谱包括一个位于 120~170 nm 宽谱带和分散在 170~300 nm 光谱区域峰值位于 187, 196, 204, 220, 250 nm 左右和 270 nm 左右的谱带。其中, 位于 120~170 nm 的宽谱带对应于基质吸收。基质晶格中稀土离子被硼酸根离子分隔开, 因此基质吸收主要是硼酸根的吸收, 这与文献中报道的基质吸收带的位置是一致的<sup>[6,7]</sup>。而位于 187, 196, 204, 220 nm 的一组谱峰对应于  $Tb^{3+}$  的  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$  跃迁<sup>[8]</sup>, 这些在两个相反宇称构型之间的电偶极子跃迁是允许的, 因此, 产生的这些吸收带强度通常非常强。由于稀土离子  $d$  轨道的半径的扩展, 这些带性质上普遍是电子振动的, 对晶场相互作用也是很敏感的。随着环境对称性的改变  $Tb^{3+}$  的  $5d$  轨道发生劈裂, 因此  $f \rightarrow d$  跃迁带可以分裂成几个峰的宽带, 并且峰的半宽度较小。最后, (b), (c), (d) 谱线中 250 nm 左右, 270 nm 左右的谱带对应于  $Gd^{3+}$  的  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$  和  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  跃迁。

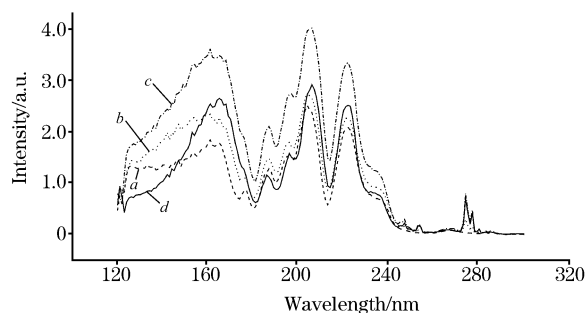


Fig. 2 Excitation spectra of  $(Y, Gd_x)Al_3(BO_3)_4:Tb$  monitoring the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transition of  $Tb^{3+}$  (540 nm)

a,  $x=0$ ; b,  $x=0.25$  mol; c,  $x=0.75$  mol; d,  $x=1$  mol

从图 2 我们还可以看出, 随着  $Gd^{3+}$  摩尔浓度增大, 基质吸收红移。这是因为基质的吸收是配体向基质阳离子的  $d, s$  能级 ( $Y$  是  $4d$  和  $5s$ ;  $Gd$  是  $5d$  和  $6s$ ) 的跃迁, 在配体相同的情况下这种跃迁取决于阳离子自身的氧化能力, 氧化性强的易接受电子, 吸收边应该在低能位置上<sup>[9]</sup>。其中,  $Y^{3+}$  半径小于  $Gd^{3+}$ , 电荷密度就大, 接受配体电子的能力就比  $Gd^{3+}$  难。所以, 随着  $Gd^{3+}$  摩尔浓度增大, 基质吸收向低能方向移动。

同时, 随着  $Gd^{3+}$  摩尔浓度增大, 样品 120~240 nm 光谱范围内激发强度变强, 但是  $GdAl_3(BO_3)_4:Tb(d)$  的激发强度明显下降; 而在 240~300 nm 光谱范围内激发强度一直变强。这是因为  $Gd^{3+}$  和  $Tb^{3+}$  之间存在着很有效的能量传递, 随着  $Gd^{3+}$  摩尔浓度在一定范围内 (0~0.75 mol) 增大时, 样品在 120~300 nm 光谱范围内的激发强度均是增强的。但是,  $GdAl_3(BO_3)_4:Tb(d)$  在 120~240 nm 光谱范围内激发强度很明显下降, 这很可能是  $Gd^{3+}$  浓度过高造成  $Gd^{3+}$  的发射增强, 发生  $Tb^{3+}$  发光的猝灭。可见, 选择合适的合成方法和选用适当的配比可以提高荧光粉的发光效率。

### 2.3 $(Y, Gd_x)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 的真空紫外激发的发射谱

$(Y, Gd_x)Al_3(BO_3)_4:Tb$  的真空紫外激发 (172 nm) 的发射谱如图 3 所示,  $x$  表示  $Gd^{3+}$  的摩尔浓度。发射光谱主要由峰值位于 491, 544, 590, 621 nm 的 4 个峰组成, 分别对应  $Tb^{3+}$  的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=6, 5, 4, 3$ ) 跃迁发射。另外, 400~450 nm 光谱范围内还有小的发光峰, 这些峰对应  $Tb^{3+}$  的  $^5D_3$  跃迁发射。

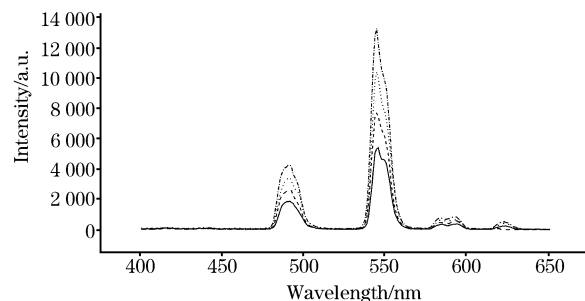


Fig. 3 The emission spectra of  $(Y, Gd_x)Al_3(BO_3)_4:Tb$  (under 172 nm excitation)

—,  $x=0$ ; ----,  $x=0.25$  mol;  
- · - ·,  $x=0.75$  mol; ····,  $x=1$  mol

从图 3 可以看出, 随着  $Gd^{3+}$  的摩尔浓度增大,  $Tb^{3+}$  的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  跃迁发射明显增强, 而  $^5D_3$  的跃迁发射没有明显变化并且发光强度很小。这更能充分的说明  $Gd^{3+}$  和  $Tb^{3+}$  之间存在着很有效的能量传递, 并且  $^5D_3$  到  $^5D_4$  的无辐射弛豫非常有效。至于  $GdAl_3(BO_3)_4:Tb(d)$  发光强度的减弱的原因, 本文 2.2 节中已有论述。图 4 是  $Gd^{3+}$  和  $Tb^{3+}$  之间能量传递的示意图。在 172 nm 真空紫外激发下, 激发能被这种材料基质吸收后: 一部分能量传递到  $Gd^{3+}$  的  $^6D_J$ ,  $^6I_J$ ,  $^6P_J$  态, 这部分能量在  $Gd^{3+}$  与  $Gd^{3+}$  之间迁移最后共振传递到  $Tb^{3+}$ 。一部分能量则直接被  $Tb^{3+}$  吸收。最后, 这两部分传递到  $Tb^{3+}$  的能量通过多声子弛豫到  $^5D_3$  或  $^5D_4$  能级, 产生跃迁发射; 而这种材料中的声子能量很大, 所以能量可以很快的从  $^5D_3$  能级弛豫到  $^5D_4$  能级, 造成  $^5D_3$  能级发射很弱。还有一部分传递到  $Gd^{3+}$  的能量通过  $^6D_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  和  $^6I_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  的跃

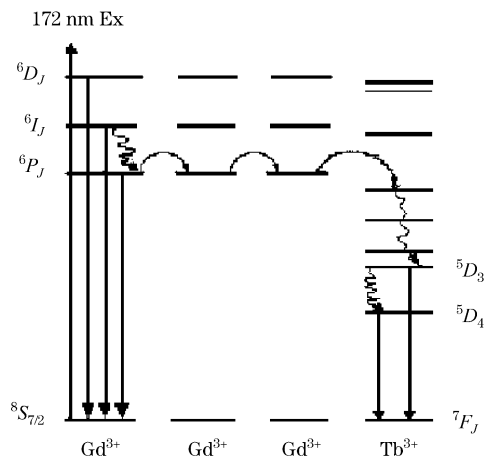


Fig. 4 The energy transition pattern between  $Gd^{3+}$  and  $Tb^{3+}$

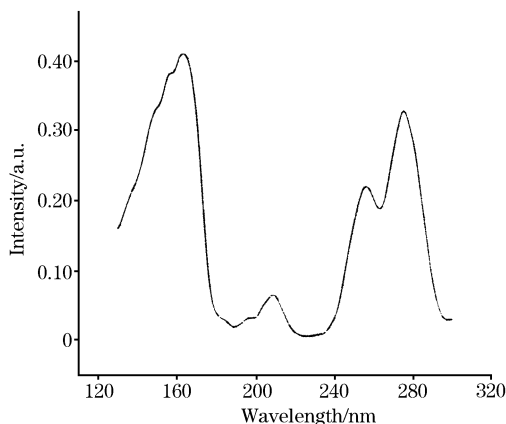


Fig. 5 Excitation spectrum of  $(Y, Gd)_3Al_3(BO_3)_4:Ce$  (monitoring 540 nm)

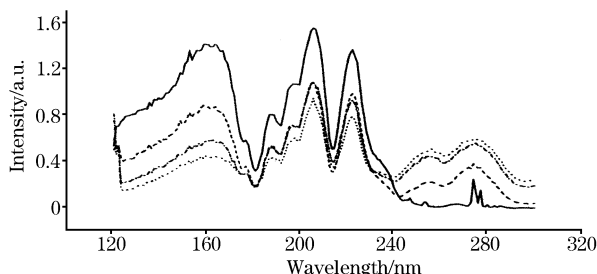


Fig. 6 Excitation spectra of  $(Y, Gd)_3Al_3(BO_3)_4:Ce_x, Tb$  (monitoring 540 nm)

—,  $x=0$ ; ·····,  $x=0.01$  mol;  
- · - ·,  $x=0.05$  mol; ·····,  $x=0.1$  mol

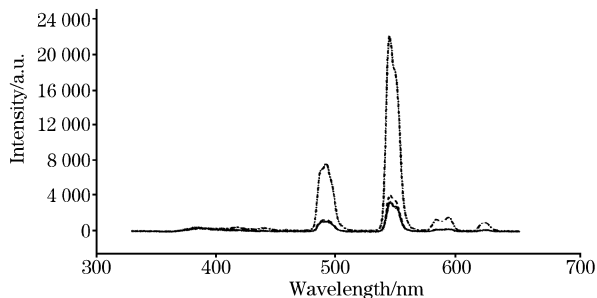


Fig. 7 The excitation spectra of  $(Y, Gd)_3Al_3(BO_3)_4:Ce_x, Tb$  (under 172 nm excitation)

- · - ·,  $x=0$ ; ·····,  $x=0.01$  mol;  
·····,  $x=0.05$  mol; —,  $x=0.1$  mol

迁产生辐射发光。

#### 2.4 在真空紫外激发下 $Ce^{3+}$ 对 $Tb^{3+}$ 发光的猝灭作用

我们知道,  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  共掺杂的许多材料体系中, 在 254 nm 等紫外光激发下,  $Ce^{3+}$  能有效地敏化  $Tb^{3+}$  发光<sup>[10-12]</sup>。但是, 在真空紫外激发下,  $Tb^{3+}$  的发光明显的被猝灭。图 5 是  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Ce$  监测可见光发射 (540 nm) 的 VUV 激发谱。从图 5 可以看出,  $Ce^{3+}$  的激发峰位于 210, 250, 275 nm, 对应于  $Ce^{3+}$  的  $f \rightarrow d$  跃迁, 而在 200 nm 以下的真空紫外区没有强的吸收。因此, 在  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Ce_x, Tb$  体系中,  $x$  表示  $Ce^{3+}$  的摩尔浓度, 随着  $Ce^{3+}$  的摩尔浓度的增加, 基质和  $Tb^{3+}$  的吸收减弱而  $Ce^{3+}$  的吸收增强, 如图 6 所示。并且我们在图 7 中观察到  $Tb^{3+}$  的发光猝灭现象。 $Ce^{3+}$  浓度很小时, 猝灭就很明显了, 所以猝灭的原因很可能是  $Ce^{3+}$  杂质中心的增多, 在真空紫外激发下  $Tb^{3+}$  吸收的能量有效的传递到  $Ce^{3+}$ , 造成  $Ce^{3+}$  在紫外的发光增强, 同时也阻碍了  $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  的能量传递。所以, 作为真空紫外激发的 PDP 用荧光粉,  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$  中应该避免  $Ce^{3+}$  的存在。

### 3 结 论

(1)  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4$  为三角晶系的碳酸钙镁石结构, 具有  $R32$  的空间群,  $Ce, Tb$  离子进入晶格只是取代了基质中的  $Y$  和  $Gd$  的晶格位置, 并没有改变材料的晶格结构。

(2)  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$  监测可见光发射 (540 nm) 的 VUV 激发谱包括一个位于 120~170 nm 宽谱带和分散在 170~300 nm 光谱区域峰值位于 187, 196, 204, 220, 250 nm 左右和 270 nm 左右的谱带, 分别对应基质吸收带、 $Tb^{3+}$  的  $4f^6 \rightarrow 4f^7 5d$  跃迁、 $Gd^{3+}$  的  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$  和  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  跃迁。

(3)  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$  的真空紫外激发 (172 nm) 的发射谱主要由峰值位于 491, 544, 590, 621 nm 的 4 个峰组成, 分别对应  $Tb^{3+}$  的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J=6, 5, 4, 3)$  跃迁发射。另外, 400~450 nm 光谱范围内还有小的发光峰, 这些峰对应  $Tb^{3+}$  的  $^5D_3$  跃迁发射。 $Gd^{3+}$  和  $Tb^{3+}$  之间存在着很有效的能量传递。

(4)  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Ce, Tb$  在真空紫外激发下,  $Tb^{3+}$  的发光很明显的被  $Ce^{3+}$  猝灭。所以, 作为真空紫外激发的 PDP 用荧光粉,  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$  中应该避免  $Ce^{3+}$  的存在。

(5)  $Tb^{3+}$  的发光是很重要的一个研究方向, 所以本工作很有意义, 这方面的研究也有不少报道, 例如文献[13]。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Verstegen J M P J, Radielovic D, Vrenken L E. J. Electrochem. Soc., 1974, 121: 1627.
- [ 2 ] Depp S W, Howard W E. Scientific America, 1993, March, 260: 40.
- [ 3 ] Shionoya S, Yen W M. Phosphor Handbook, 2. Boca Raton: CRC Press, 1999: 623.
- [ 4 ] Pappalardo R G, Di Bartolo B, Armagan G. Spectroscopy of Solid-State Laser-Type Materials, 1. New York: Plenum Press, 1987: 397.
- [ 5 ] Couwenberg I, Binnemans K, De leebeeck H, et al. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 247: 157.
- [ 6 ] Hong H Y P, Dwight K. Mater. Res. Bull., 1974, 9: 1661.
- [ 7 ] Kim C H, Kwom I Eok, Park Cheol Hee, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311: 33.
- [ 8 ] Fukuzawa T, Tanimizu J. Luminescence, 1978, 16: 447.
- [ 9 ] Belsky A N, Krup J C. Displays, 1999, 19: 185.
- [ 10 ] Blasse G, Bril A. J. Chem. Phys., 1969, 51(8): 3252.
- [ 11 ] DING Shi-jin, ZHANG Wei, XU Bao-qing, WANG Ji-tao(丁士进, 张 卫, 徐宝庆, 王季陶). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 275.
- [ 12 ] CHANG Shu-lan, KAN Yu-he, LI Shan-lan, ZHANG Hong-jie, ZHANG Jie(常树岚, 阚玉和, 李善兰, 张洪杰, 张 杰). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2002, 20(3): 222.
- [ 13 ] YANG Li-wen, LIU Zheng-wei, XIAO Si-guo(杨利文, 刘政威, 肖思国). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(7): 779.

## VUV Spectral Properties of $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$

LIU Duan-yang<sup>1</sup>, HE Da-wei<sup>1\*</sup>, KANG Kai<sup>1</sup>, LIU Chun-tang<sup>1</sup>, LI Shao-xia<sup>1</sup>, SHEN Fang<sup>1</sup>, TAO Ye<sup>2</sup>

1. Lab of Materials for Information Storage and Display, Institute of Photoelectron Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China
2. Lab of Beijing Synchrotron Radiation, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

**Abstract**  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4$  doped with Ce and Tb were prepared by solid state reaction. The structure, VUV excitation properties, and luminescence properties under VUV excitation were studied.  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4$  belongs to trigonal crystal system with the space group of  $R\bar{3}2$ , and the crystal structure does not change as  $Tb^{3+}$  and  $Ce^{3+}$  ions are doped to the crystal lattice. The host absorption band of  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$  moves to longer wavelength as  $Gd^{3+}$  mol concentration increases. The energy transfer between  $Gd^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  is very effective, and the samples with high  $Gd^{3+}$  mol concentrations have high radiant efficiencies. It was found that the luminescence of  $Tb^{3+}$  is quenched by  $Ce^{3+}$  in  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Ce, Tb$  under VUV excitation.

**Keywords**  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4$ ; PDP(Plasma Display Panel); VUV(Vacuum Ultraviolet); Quench

(Received Dec. 18, 2003; accepted May 12, 2004)

\* Corresponding author