

真空紫外光激发下 Tb^{3+} 激活的 稀土正硼酸盐的发光

张慰萍

(中国科学技术大学)

A.Mayolet

(Institut de Physique Nucleaire, 法国)

J.C.Krupa

摘 要 报导了 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 激活的稀土正硼酸盐的真空紫外光谱. 分析了 Ce^{3+} 的 $4f^75d$ 能级随基质结构、基质阳离子的变化, 讨论了温度、 Tb^{3+} 离子的浓度对发光的影响以及 $Ce^{3+}-Tb^{3+}$ 间的能量传递.

关键词 真空紫外光谱 稀土正硼酸盐 Tb^{3+} 的发光

分类号 O482

LUMINESCENCE OF Tb^{3+} IN RARE EARTH ORTHOBORATES EXCITED BY VACUUM-ULTRAVIOLET RADIATION

ZHANG Weiping*

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

A.Mayolet J.C.Krupa

(Institut de Physique Nucleaire, 91406, Orsay, France)

ABSTRACT The luminescent properties of Tb^{3+} in rare earth orthoborates $LnBO_3$ ($Ln=Y, Gd$ and La) under VUV excitation were studied. From Y-Gd-La, with the increasing of the cation radii and the lowering of the lattice symmetry, the lowest $4f^75d$ levels of Tb^{3+} shift to higher energy. The influence of the concentration of Tb^{3+} on the emission of Tb^{3+} and the energy transfer between Ce^{3+} and Tb^{3+} in $LaBO_3: Ce, Tb$ were discussed too. It was found that the emission of Tb^{3+} in $LaBO_3: Ce, Tb$ is enhanced by Ce^{3+} when excited by UV, but it is killed by Ce^{3+} when excited by VUV. The experiment results show that $LaBO_3: Tb$ will be potential green phosphorus excited by VUV radiation.

KEY WORDS VUV spectra, rare earth orthoborate, emission of Tb^{3+} ion

以硼酸盐为基质的发光材料在照明工业有广泛应用, 在真空紫外光激发下, 也有很高的发光效率, 关于稀土正硼酸盐的真空紫外激发光谱有过一些报导^[1,2]. 本文以同步辐射的真空紫外

1997 年 11 月 24 日收到初稿; 1998 年 12 月 10 日收到修改稿.

本文联系人: 张慰萍, 合肥市 230026, 中国科学技术大学物理系

* To whom correspondence should be addressed

光为激发光源, 测量了不同温度下 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 掺杂的稀土正硼酸盐的漫反射光谱及激发光谱, 研究 Tb^{3+} 激活的稀土正硼酸盐在 VUV 光激发下的发光特性, 分析 Ce^{3+} - Tb^{3+} 间的能量传递作用.

1 实验方法

稀土正硼酸盐 $LnBO_3$: $RE(Ln=Y, Gd, La; RE=Tb, Ce)$ 用固相反应法合成, 原材料为 6N 的 Y_2O_3 和 4N 的 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 Tb_4O_7 和 CeO_2 (Rhone-Poulenc); 99.5% 的 H_3BO_3 (Prolabo). 化学配比的 $(Ln_{1-x}RE_x)_2O_3$ 与略过量的 H_3BO_3 均匀混合后在空气中 600 °C 下灼烧; 然后仔细研磨, 在 1000 °C 左右还原性气氛下再次灼烧. 样品中过剩的 B_2O_3 用氨水溶液除去. 所有样品均为白色粉末. 样品的物相用 Philips PW(1830/25)X 射线衍射仪测定.

100~350nm 范围内的激发光谱和漫反射谱用 Super-ACO (Orsay) 贮存环的真空紫外同步辐射光为光源测定. 测量温度为 300K 和 15K. 实验装置详见文献 [3]. 350nm 至可见光区的激发谱用 DMS300 分光光度计 (Varian) 测量.

发射光谱用 HR320 单色仪 (Jobin-Yvon) 配 PM636 光电倍增管测定, 均在室温下用 254nm 紫外光激发.

2 结果与讨论

YBO_3 和 $GdBO_3$ 同构, 为 YBO_3 结构, 属六方晶系, $Y^{3+}(Gd^{3+})$ 处于两种不同的格位, 分别为 6 配位和 6+6 配位 [4], 这两种格位都有反演中心. $LaBO_3$ 属正交晶系, 硼酸根以孤立的 BO_3 原子团存在, 形成文石结构, 空间群为 PNMA, La^{3+} 离子与 9 个氧配位 [5], 格位对称性为 Ci.

2.1 发射光谱和激发光谱

掺 Tb^{3+} 正硼酸盐在 254nm 激发下均发射 Tb^{3+} 的 $^5D_4-^7F_j$ 的特征绿色发射 (Tb^{3+} 浓度 1%~10%), 但发光强度均很弱, 其中 $GdBO_3:Tb$ 较强, $LaBO_3:Tb$ 最弱. 共掺 Ce^{3+} 可以敏化 Tb^{3+} 的发光, 这些与文献 [6~8] 一致.

在真空紫外激发下, 样品的发射光谱与 254nm 激发下的相似, 但发光大大加强. 当 Tb^{3+} 浓度为 20% 时 170nm 激发下 $LaBO_3$ 、 $GdBO_3$ 、 YBO_3 的量子效率均高于 70%.

$LnBO_3:Tb$ 的主要激发带的能量高于 250nm. 图 1 是 300K 和 15K 下 $LnBO_3:Tb$ 中 Tb^{3+} 发光的激发光谱, 表 1 给出了相应于基质吸收和 Tb^{3+} 的 $4f^8-4f^75d$ 跃迁的激发峰的位置及相应的能量值, 带间跃迁的位置是对未掺杂 $LnBO_3$ 的漫散射谱、不同掺杂的 $LnBO_3$ 的漫散射谱及激发谱作分析比较后得出的. 表 1 中同时给出了部分 Ce^{3+} 激活的正硼酸盐的 $4f-5d$ 带的位置.

对于基质阳离子 Y^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} , 随半径加大, 基质吸收向低能方向移动. 基质吸收是配体上的电子向阳离子的空的 d, s 能级 (对于 Y^{3+} 是 4d 和 5s; 对于 Gd^{3+} 、 La^{3+} 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性能. 氧化性强的, 易接受电子, 吸收边应在低能位置上. 对于同为正三价的 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 和 La^{3+} 基质阳离子, 半径的不同, 使它们的电荷密度按 $Y^{3+} > Gd^{3+} > La^{3+}$ 的顺序变化, 决定了它们接受配体电子时, 按 $La^{3+} \rightarrow Gd^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ 的顺序趋于困难, 因此基质吸收由 $LaBO_3 \rightarrow GdBO_3 \rightarrow YBO_3$ 逐渐蓝移. 在稀土的亚硼酸盐 $Ln(BO_2)_3$ 中也观察到类似的现象 [9].

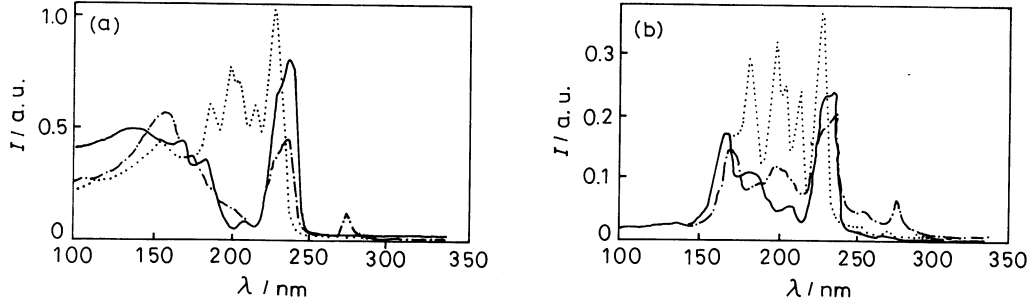


图 1 不同温度下 $\text{LnBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 中 Tb^{3+} 发射的激发光谱

Fig.1 Excitation spectra of Tb^{3+} in $\text{LnBO}_3:\text{Tb}$ at different temperature (— YBO_3 , --- GdBO_3 , ... LaBO_3). (a) 300K; (b) 15K

表 1 $\text{LnBO}_3:\text{RE}(\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{La}; \text{RE}=\text{Tb}, \text{Ce})$ 中激发峰的位置

Table 1 Position of excitation peaks in $\text{LnBO}_3:\text{RE}(\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{La}; \text{RE}=\text{Tb}, \text{Ce})$

	Interband transition	$4f^8-4f^75d^1$ of Tb^{3+}	$4f^1-5d^1$ of Ce^{3+}
	/nm(/eV)	/nm(/ 10^3cm^{-1})	/nm(/ 10^3cm^{-1})
YBO_3	165(7.5)	182(54.9), 208(48.1), 235(42.6), ~270(37.0)	220(45.5), 243(41.2), 368 (27.2)
GdBO_3	175(7.1)	185(54.1), 196(51.0), 234(42.7), ~270(37.0)	229(43.7), 242(41.2), 365 (27.4)
LaBO_3	180(6.9)	180(55.6), 198(50.5), 203(49.3), 213(46.9), 226(44.2), 268(37.3)	210(47.6), 243(41.2), 270(37.0), 331(30.3)

YBO_3 和 GdBO_3 具有相同的晶体结构, 有相似的激发光谱, 但由于阳离子半径和电负性的差异, YBO_3 中晶场强度高于 GdBO_3 , Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的 5d 能级在 YBO_3 中的分裂略大于在 GdBO_3 中的分裂, 因而在 YBO_3 中 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 的最低激发带的位置 (368nm、235nm) 低于 GdBO_3 中的 (365nm, 234nm); 而较高的激发带位置 (220nm, 182nm) 高于 GdBO_3 中的 (229nm, 185nm). 在 YBO_3 和 GdBO_3 中, 稀土离子的格位对称性为 $S_6^{[10]}$, 在此对称性下, 5d 能级分裂成三个能级: 一个单重态, 两个二重态. 在 Ce^{3+} 激活的 YBO_3 和 GdBO_3 中确实观察到了 Ce^{3+} 的三个可明显分辨的激发带 (表 1), 但在 Tb^{3+} 激活的 YBO_3 和 GdBO_3 中观察到多于三条的激发带. 这是因为对于 $4f^8$ 电子组态的 Tb^{3+} 而言, 当它激发到 5d 态后, 还必须考虑 7 个 f 电子与 5d 电子的相互作用, 这种作用使晶场分裂后的每个能级又进一步分裂成自旋禁戒的 9D 态和自旋允许的 7D 态, 9D 态处于低能处. 因此若能带间不发生重迭, 应观察到激发带强弱相间的现象. $\text{YBO}_3:\text{Tb}$ 中 270nm 的弱带 (该带在高掺杂样品中可明显观察到)、235nm 的强带及 208nm 处的弱带, 确实出现了弱—强—弱相间的情况. 对于更高能量处的激发带, 此现象不明显, 估计是带与带间发生了重迭. 类似的现象在 Tb^{3+} 激活的 YAG 和 Y(A、G)G 中也观察到了^[3]. 此外, 在相同的配位场中, 晶场分裂的强度应基本相同, 与 Ce^{3+} 激活的 YBO_3 及 GdBO_3 相

比, 晶场分裂应在 $17 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 左右 ($YBO_3:Ce-18.3 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$, $GdBO_3:Ce-16.3 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$), 按此估计, Tb^{3+} 的最高的 $4f^7 5d$ 带可能已进入导带, 与基质吸收重迭.

与 $YBO_3(GdBO_3)$ 中 Tb^{3+} 发射的激发光谱相比较, $LaBO_3:Tb$ 中 Tb^{3+} 发射的激发谱明显移向高能量方向 (第一强带从 $235\text{nm} \rightarrow 226\text{nm}$), 可分辨的谱带数目也多于 YBO_3 . 这是因为 $LaBO_3$ 的晶体结构不同, 它的对称性为 C_i , 低于 YBO_3 中 S_6 对称性. 这种最低激发带蓝移, 激发带数目多于 $YBO_3:RE$ 的现象与 $LaOB_3:Ce$ 中 Ce^{3+} 的 $5d$ 带情况也是一致的 (表 1).

低温时所有样品的激发峰都变窄, 谱的分辨率提高. 基质吸收峰的变化尤为显著, 高能边的吸收迅速下降, 室温时的宽带在 15K 时成为窄带 [9].

2.2 掺杂浓度的影响

研究了不同 Tb^{3+} 浓度时 $LnBO_3:Tb$ 的发光性质, 结果为:

1. 在 $1\% \sim 10\%$ 的浓度范围内, $LnBO_3:Tb$ 的发光随 Tb^{3+} 浓度的加大而增强;

2. 加大 Tb 的浓度, 激发光谱的强度分布改变, 高能激发带 (包括较高能量的 $5d$ 带及基质吸收带) 的增强明显大于低能激发带的增强. 图 2 给出了 Tb^{3+} 浓度为 1% 和 10% 时 $LnBO_3:Tb$ 发光的激发光谱; 表 2 给出了不同浓度的样品, 能量最低的自旋允许带 ($YBO_3:235\text{nm}$, $GdBO_3:234\text{nm}$, $LaBO_3:226\text{nm}$) 激发时发光强度的比值 $I_1(10\%)/I_1(1\%)$, 及同一样品, 分别以高能的 $5d$ 带 ($YBO_3:182\text{nm}$, $LaBO_3:198\text{nm}$) 与能量最低的自旋允许带激发时发光强度之比 I_2/I_1 . 此现象对于寻求高效的真空紫外激发的绿色发光粉是颇有启发的, 尤其是 $LaBO_3:Tb$, 随着高能的诸激发带的相对强度加大, 各谱峰间的凹凸变小, 使该材料在较宽的短波紫外光范围内 ($150 \sim 230\text{nm}$) 都有较高的效率.

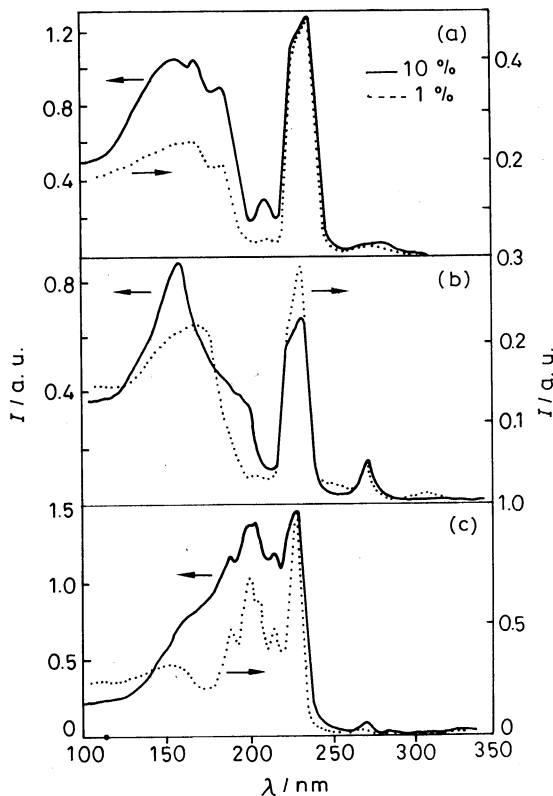


图 2 不同 Tb^{3+} 浓度时 YBO_3 (a), $GdBO_3$ (b) 和 $LaBO_3$ (c) 中 Tb^{3+} 发射的激发光谱

Fig.2 Excitation spectra of Tb^{3+} in YBO_3 (a), $GdBO_3$ (b) and $LaBO_3$ (c) at different concentration of Tb^{3+}

表 2 Tb^{3+} 浓度对 $LnBO_3:Tb^{3+}$ 发光的影响 (括号内为 Tb^{3+} 浓度)

Table 2 Influence of Tb^{3+} concentration on the emission of $LnBO_3:Tb^{3+}$

	YBO_3	$GdBO_3$	$LaBO_3$
$I_1(10\%)/I_1(1\%)$	2.6	2.3	1.5
$I_2(1\%)/I_1$	0.42	-	0.70
$I_2(3\%)/I_1$	0.52	-	0.73
$I_2(10\%)/I_1$	0.69	-	0.87

2.3 Ce³⁺ 对 Tb³⁺ 发光的敏化和猝灭

在许多材料中 Ce³⁺ 对 Tb³⁺ 的发光有很强的敏化作用, 但 Ce³⁺—Tb³⁺ 间的能量传递往往因激发条件的不同而异^[11]. 在 LaBO₃ 基质中也观察到了同样的现象: 在 254nm 等紫外光激发下, Ce³⁺ 有效地敏化了 Tb³⁺ 的发光, 这点也为许多早先的工作所证明^[6,8,12]. 但在真空紫外光的激发下, Tb³⁺ 的发光明显地被猝灭, LaBO₃:Ce, Tb(Ce:5%, Tb:3%) 在真空紫外光激发下, Tb³⁺ 的发光强度仅为 LaBO₃:Tb(3%) 的 1/2. 由图 1 及表 1 可知, 在紫外激发 LaBO₃:Ce, Tb 时, Tb³⁺ 在此范围无吸收(除 4f-4f 的激发), 而 Ce³⁺ 有强吸收, Ce³⁺ 可以有效地将激发能传递给 Tb³⁺, 使之发光, 即 Ce³⁺ 对 Tb³⁺ 的敏化. 但在真空紫外范围内, 由于 Ce³⁺ 在此已无强吸收(LaBO₃:Ce 最高的激发带在 210nm), 主要激发 Tb³⁺, 此时激发能可以反过来从 Tb³⁺ 传递给 Ce³⁺, 而使 Tb³⁺ 的发光猝灭. 因此作为真空紫外激发的绿色荧光粉, LaBO₃:Tb 中应防止 Ce³⁺ 的存在.

3 结 论

提高 Tb³⁺ 的浓度有利于提高材料在真空紫外激发下的发光效率. 在 LaBO₃ 中, 紫外激发下 Ce³⁺ 能敏化 Tb³⁺ 的发光, 但在真空紫外激发下, Ce³⁺ 猝灭 Tb³⁺ 的发光. 高掺杂的 LaBO₃:Tb 可能是一种有效的真空紫外激发的绿色荧光粉.

参 考 文 献

- 1 J.Koike, T.Kojima, R.Tyonaga, J.Electrochem.Soc., **126**(6), 1008(1979)
- 2 A.W.Veenis, A.Brill, Philips J.Res., **33**, 124(1978)
- 3 A.Mayolet, W.Zhang, E.Simoni, J.C.Krupa, P.Martin, Opti.Mater., **4**, 757(1995)
- 4 J.H.Denning, S.D.Ross, Spectrochim. Acta, **28A**, 1775(1972)
- 5 R.E.Newnham, M.J.Redman, R.P.Santoro, Am.Ceram.Soc., **46**(6), 253(1963)
- 6 郭凤瑜, 刘念红, 北京大学学报(自然科学版), **26**(2), 191(1990)
- 7 洪广言, 贾庆新, 李有谟, 稀土, **1**, 26(1986)
- 8 赵福潭, 邓振波, 曹丽芸, 发光学报, **11**(2), 96(1990)
- 9 A.Mayolet, W.Zhang, P.Martin, B.Chassigneux, J.C.Krupa, J.Electrochem.Soc., **143**(1), 330(1996)
- 10 郭凤瑜, 刘念红, 宋增福, 中国稀土学报, **9**(4), 319(1991)
- 11 汪 鸿, 施朝淑, 楼立人, 张慰萍, 陆肖璞, 张纪法, 发光与显示, **5**(1), 36(1984)
- 12 G.Blasse, A.Brill, J.Chem.Phys., **51**(8), 3252(1969)