第26卷, 第7期
2006年7月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 26, No. 7, pp1195-1198
July, 2006

$LnZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} (Ln= Ba, Sr)的真空紫外光谱特性的研究

沈 芳[1], 何大伟[1*], 刘红利[1], 徐建华[2]

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 采用高温固相法合成了 $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} 系列样品, 样品 $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} 激发谱在130~170 nm和230 nm区域有两个很强的吸收带, 位于130~170 nm的吸收带主要是硼酸盐基质的吸收; 位于230 nm附近的吸收主要是 Eu^{3+} 电荷转移态的吸收。当在样品中以Al部分取代Zr时, 电荷转移态的吸收明显增强, 并且 $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} 发射强度也会明显增强; 随着 x 的增大, 硼酸盐基质的吸收强度减弱, 基质吸收带的主峰值向低能方向移动了大约30 nm。样品 $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} 在147 nm激发下, 发射出主峰值位于616 nm的强红光, 对应 Eu^{3+} 电偶极($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)跃迁发射。

主题词 硼酸盐; VUV; 激发光谱; 发射光谱; 能量传递
中图分类号: TQ174; O65 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)07-1195-04

引 言

等离子体平板显示器(PDP)的性能和寿命主要取决于发光体的特性、发光体对放电离子的抗衰老、以及发光体抗真空紫外线辐射的能力。因此, 人们对探求真空紫外光(VUV)激发下性能优良的荧光粉产生越来越浓厚的兴趣[1]。目前, (Y, Gd)BO_3: Eu是PDP中被广泛应用的红色发光体, 虽然(Y, Gd)BO_3: Eu对真空紫外线(147 nm)的激发效率较强, 但是在(Y, Gd)BO_3: Eu荧光体中, 其发光主峰值为595 nm($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)跃迁, 呈橙红色, 不利于实现全彩色显示。为了改善PDP的性能, 亟待需要改进或开发出新型的红色发光体。硼酸盐对于稀土离子发光是一类很好的基质, 由于硼酸盐晶格结构中含有大量 BO_3 集团, 其在VUV区有很强的吸收, 发光效率较高, 并且具有很好的耐真空紫外光辐照和抗离子轰击的能力。因此, 在本文中我们合成了 $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} 荧光体, 并对其发光性能进行了研究。

1 实验部分

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 $BaCO_3$(99.99%), ZrO_2(99.99%), $SrCO_3$(99.99%), Eu_2O_3(荧光纯), H_3BO_3(99.95%), 其中 H_3BO_3 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 ℃高温炉内灼烧2 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激发光谱和147 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, 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

$BaZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} 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镁石结构, 具有 $R3c$ 的空间群的 $BaZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} 样品[2]。其中, Eu^{3+} 离子进入晶格只是取代了基质中 Ba^{2+} 的晶格位置。

2.2 $Ba_{(1-x)}Zr_x(BO_3)_2$: Eu^{3+} 的激发谱

图2是 $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} 用616 nm监测的VUV激发谱, 从图2可以看出, 激发谱包括位于130~170 nm的宽带和峰值位于230 nm的宽带, 在130~170 nm之间存在的宽带很明显是由多个峰重叠形成的, 我们认为这里存在基质的吸收, 参考Cheng等[3]报道过的硼酸盐单晶吸收数据, Eu^{3+} 激活的硼酸盐大多在150~160 nm附近有强的吸

收稿日期: 2005-04-26, 修订日期: 2005-08-16
基金项目: 国家自然科学基金(59982001)和北京市自然科学基金(2052019)资助项目
作者简介: 沈 芳, 女, 1979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
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

收[4]，虽然同样是硼氧基团，但中心配位离子(电负性，离子半径，电荷等)不同，也会引起基质吸收位置的一定幅度变化。如图 2 所示，随着 x 的增大，基质吸收强度明显降低，并且向低能方向移动了，基质吸收由峰值位于 130 nm 附近的谱带(a)，经谱带(b)向峰值位于 160 nm 附近的谱带(c)移动了大约 30 nm 左右。因为 VUV 光子被基质吸收后产生电子激发态，向发光中心传递能量，基质敏化发光的激发的最大值对应基质晶格的基本吸收边。其次，这里还可能存在 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 跃迁，关于 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 跃迁的报道很少，已有文献[5]报道 $YLiF_4$：Eu^{3+} 中 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 跃迁在 143 nm，YF_3：Eu^{3+} 中 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 跃迁在 133 nm，$La_2CaB_{10}O_{19}$中 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow d$ 跃迁位于 145 nm[6] 等。通常复合氧化物中的$f \rightarrow d$跃迁和氟化物中的$f \rightarrow d$跃迁相比在长波处。所以我们认为在130~ 170 nm 的范围可能存在 Eu^{3+} 的$f \rightarrow d$跃迁，具体数据有待于进一步研究。

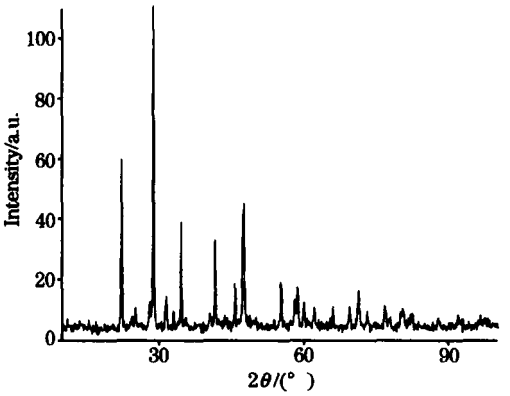

Fig 1 X-ray powder diffraction pattern of $BaZr(BO_3)_2$：Eu^{3+}

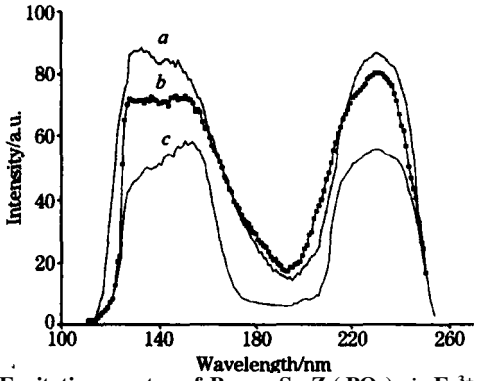

Fig 2 Excitation spectra of $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$：Eu^{3+} monitoring the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition of Eu^{3+} (616 nm)

a: $x = 0$; *b*: $x = 0.4$; *c*: $x = 1$

而位于 230 nm 的吸收主要是 Eu^{3+} 的电荷转移态的吸收，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。

图 3 是 $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$：Eu^{3+} 中以 Al 部分取代 Zr 的激发光谱，可以看到当掺入 Al^{3+} 时，吸收有明显的增强，主要是因为 Eu^{3+} 的电荷转移态的吸收，在这个转移态中周围的离子转移到 $4f$ 轨道，这种转移是允许的，并且会导致很强的吸收。该转移态的能量受周围环境的影响远远大于 $4f$ 态的能量的影响。在 $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$：Eu^{3+} 中，主要是 O^{2-} 向 Eu^{3+} 的转移，但是在该材料中 O^{2-} 电子与 Zr^{4+} 离子结合紧密，不利于有效地传输，所以我们想到掺入半径小的 Al^{3+} 离子部分取代 Zr^{4+}，改变 O^{2-} 与 Zr^{4+} 半径比率，来减小 Zr^{4+} 对 O^{2-} 的束缚，增强电荷转移态吸收。

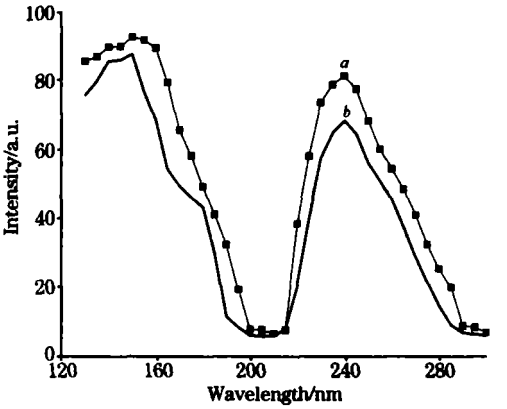

Fig 3 VUV excitation spectra of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr(BO_3)_2$：$Eu^{3+}$ (*b*) and $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr(BO_3)_2$：$Eu^{3+}$ (Al^{3+} 15%) (*a*) monitoring the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition of Eu^{3+} (616 nm)

2.3 $Ba_{(1-x)}Zr_x(BO_3)_2$：Eu^{3+} 的发射谱

图 4 是 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr(BO_3)_2$：Eu 的真空紫外激发(147 nm)的发射谱，光谱主要由峰值位于 594，616 nm 两个峰组成，分别对应 Eu^{3+} 的$^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 1, 2) 跃迁发射。这说明了 Eu^{3+} 占据了非反演对称中心位。同传统的 Y_2O_3：Eu^{3+} 的发射一样，属分立中心发光[7]。因为一个稀土离子占据的晶格位具有反演对称性，在 $4f^n$ 组态内能级间电偶极跃迁是严格禁止的，它们只能产生遵从 $\Delta J = 0$，± 1($0 \rightarrow 0$ 禁戒)这个选择定则的磁偶极跃迁，或者产生电子-振动跃迁[8-10]。如果稀土离子占据的晶格位不具有反演对称性，晶场的奇次分量可以使相反宇称态混入 $4f^n$ 组态能级中，这时候电偶极跃

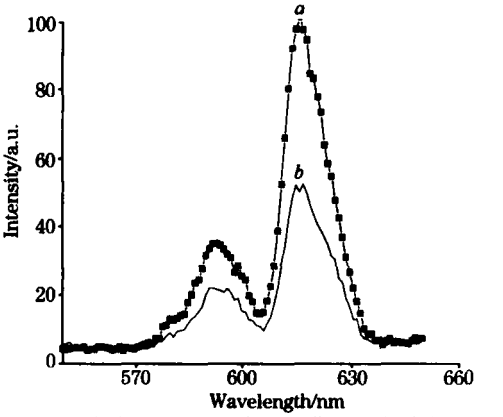

Fig 4 The emission spectra of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr(BO_3)_2$：$Eu^{3+}$ (*b*) and $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr(BO_3)_2$：$Eu^{3+}$ (Al^{3+} 15%) (*a*) under 147 nm

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

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[8-10]。$Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr(BO_3)_2$：$Eu^{3+}$ 中的 Eu^{3+} 也占据了非反演对称中心位，所以 Eu^{3+} 发射中的 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁发射最强，这很符合红色发光显示的要求(610~630 nm)。与其他商业用红色 PDP 用荧光粉相比，具有很好的色度特性。从图 4 还可以看到用 Al 部分取代 Zr 时，$Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr(BO_3)_2$：$Eu^{3+}$ 发射明显增强，主要是掺入 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Zr(BO_3)_2$：Eu 中的 Al 能有效的改变 O^{2-} 和 Zr^{4+} 的半径比率，增强了 $O^{2-}(2p^6) \rightarrow Eu^{3+}(4f^6)$ 的电荷转移，这说明电荷迁移比 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 跃迁更依赖于基质晶格。

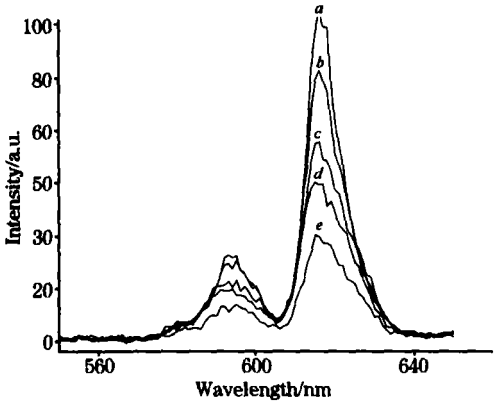

Fig 5　The emission spectra of $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2:Eu^{3+}$ under 147 nm

a: $x = 0.4$; *b*: $x = 0.2$; *c*: $x = 0$; *d*: $x = 0.6$; *e*: $x = 1$

从图 5 可以看出，$Ba_{(1-x)}Zr_x(BO_3)_2$：Eu^{3+} 随着 x 的变化，Eu^{3+} 发射强度随着改变，这主要是因为 Sr^{2+} 部分取代 Ba^{2+}，基质晶场发生变化，导致材料的发光性能有所变化。可见，激活离子的发光特性除了与本身的结构有关，还强烈依赖配体或基质的结构[11]。

3　结　论

$LnZr(BO_3)_2$：Eu^{3+} (Ln= Ba, Sr) 为三角晶系的碳酸钙镁石结构，具有 $R3c$ 的空间群，Eu^{3+} 离子进入晶格只是取代了基质中 Ln^{2+} 的晶格位置，没有改变材料的晶格结构。在监测可见光发射(616 nm)的 VUV 激发谱包括一个位于 120~170 nm 宽谱带和分散在 230 nm 光谱区域左右的谱带；当在荧光体以 Al 部分取代 Zr 时，能有效提高电荷转移态的吸收；并且当用同主族 Sr^{2+} 的取代 Ba^{2+} 时，$Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$：Eu^{3+} 的吸收和发射相应变化，吸收向低能方向移动了，$Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$：Eu^{3+} 在真空紫外(147 nm)激发下，Eu^{3+} 的电偶极 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁发射占主导，有很好的色纯度，这些结论将对进一步改善红色发光性能或开发新型发光材料有参考作用。

参　考　文　献

[1] Rao P R, Devine D J. Int. Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter. Osaka, Japan, 1999, 152.
[2] Hornebecq V, Gravereau P, Chaminade J P, et al. Mater. Res. Bull., 2002, 37: 2165.
[3] Cheng C, Wu Y, Jiang A, et al. J. Opt. Soc. Am., 1989, B6(4): 616.
[4] Koike J, Kojima T, Toyonaga Ryuya, et al. J. Electrochem. Soc., 1979, 126: 1008.
[5] Dorenbos P. J. Lumin., 2000, 91: 91.
[6] HE Hong, LIANG Hong-bin, YU Ying-ning, et al(赫　泓, 梁宏斌, 于英宁, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2002, 20(6): 556.
[7] ZHANG Shi-ying, WEI Kun(张世英, 魏　坤). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 407.
[8] Belsky A N, Krupa J C. Displays, 1999, 19: 185.
[9] Blasse G, Grabmaier B C. Luminescence Materials. New York: Springer Verlag, 1994, 22.
[10] Shionoya S, et al. Phosphor Handbook. Boca Raton: CRC Press, 1999. 190.
[11] WANG Xi-gui, WU Hong-ying, XIE Da-tao, et al(王喜贵, 吴红英, 谢大　, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 270.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

VUV Excited Luminescence of $LnZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} (Ln= Ba, Sr)

SHEN Fang[1], HE Da-wei[1*], LIU Hong-li[1], XU Jian-hua[2]

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

Abstract Powder samples of $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} ($0 \leqslant x \leqslant 1$) were prepared by the conventional solid state reaction method. The excitation spectrum shows a strong absorption in the VUV region with the broad absorption band edge at 130-170 nm due to the host and the $f \rightarrow d$ transition of Eu^{3+}, and another absorption band of charge-transfer state (CTS) of Eu^{3+} in the region of 230 nm. The absorption of the charge-transfer band of Eu^{3+} can be increased by incorporating Al^{3+} ion into Zr^{4+} ion lattice. The luminescence of $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$: Eu^{3+} is also increased by incorporating Al^{3+} into the lattices. In $Ba_{(1-x)}Sr_xZr(BO_3)_2$: Eu^{3+}, the intensity of the absorption band (130-170 nm) decreases, and the band shifts about 30 nm toward lower energy with x increasing. The emission spectra revealed an intense and sharp (616 nm) red color emission from Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) transition under 147 nm VUV excitation.

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

(Received Apr. 26, 2005; accepted Aug. 16, 2005)

* Corresponding author

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net