

# MOY<sub>2</sub>O<sub>5</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Re(M= Mg, Sr; Re= Eu, Tb)的真空紫外光谱特性

梁忠益, 何大伟\*, 史艳宁

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

**摘要** 采用高温固相反应法合成了掺杂 Eu<sup>3+</sup> 及 Tb<sup>3+</sup> 的 17MO·7.88Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品, 研究了它们的光谱特性, 结果表明, MO·Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基质在真空紫外(VUV)区有很强的吸收, MgO·Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 在 147 nm 真空紫外光激发下产生对应于 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>(J=1, 2, 3, 4) 跃迁的 590 和 613 nm 强发射峰; MgO·Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 中 Sr 的引入使材料体系在 147 nm 附近的吸收和在 613 nm 附近的发射获得明显增强; MgO·Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb 的真空紫外激发谱除在 147 nm 附近的基质吸收外, 还有对应于 Tb<sup>3+</sup> 的 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup>→4f<sup>8</sup> 跃迁位于 170, 178, 195, 204, 225 nm 左右的一组谱峰, 两者相互叠加使得材料在真空紫外区(120~220 nm)内都有很好的吸收。

**关键词** 17MO·7.88Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 等离子体平板显示; 真空紫外光谱

**中图分类号**: O482.3    **文献标识码**: A    **文章编号**: 1000-0593(2006)07-1290-04

## 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。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。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 cm<sup>-1</sup>), 激发器件上的荧光材料发出可见光。在 PDP 中不同的惰性气体的发射波长不同, 通常采用 Xe 或 XeHe 混合气体, 其主要发射波长为 147 nm, 还有 172 和 130 nm, 我们主要对碱土稀土硼酸盐发光材料荧光粉在真空紫外的激发光谱和发光光谱进行了研究, 此项研究有利于了解基质能带结构以及基质与激活离子之间的能量传递, 并为高效等离子体荧光材料的合成和设计提供理论指导。

## 1 实验

### 1.1 材料制备

用高温固相反应法合成样品。按一定的摩尔比称取相应 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%), Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(99.99%), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(99.95%), MgO(A.R.), SrCO<sub>3</sub>(A.R.), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich 99.9%), 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

750 °C 高温炉内烧结 4 h, 取出冷却, 将产物粉碎即得所需样品。

### 1.2 光谱测定

样品 VUV-UV 激发光谱和 147 及 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 红色荧光粉 MOY<sub>2</sub>O<sub>5</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu(M= Mg, Sr)

#### 2.1.1 MOY<sub>2</sub>O<sub>5</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu(M= Mg, Sr)的真空紫外激发谱

图 1 是 MO·Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 在监测波长为 613 nm 时的真空紫外激发光谱, 其中样品 a 为 MgO·Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, 样品 b 为 Mg<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>O·Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu。

从图 1 可以看出, MO·Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu(M= Mg, Sr) 激发谱包括一个位于 120~180 nm 宽谱带和一个位于 200~280 nm 宽谱带的光谱区域, 峰值位于 140, 160, 204, 240 nm 左右, 对应于基质吸收。从图 1 还可以看出, 随着 Sr 的引入基质在 VUV 区的吸收得到增强, 而且吸收峰向短波方向移动, 由 160 nm 左右向 140 nm 左右移动, 更适合于 PDP 中主要发射波长 147 nm 的真空紫外光激发, 由此可以预期 Mg<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>O·Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 在 147 nm 的真空紫外光激发下的发射强度将因此得到增强。

收稿日期: 2005-03-08, 修订日期: 2005-07-28

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

作者简介: 梁忠益, 1976 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

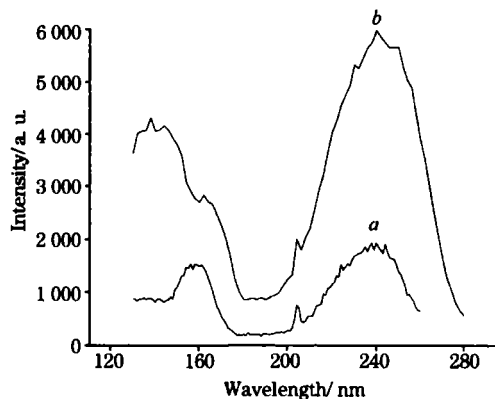


Fig 1 Excitation spectra of  $MOY_2O_5B_2O_3:Eu$ ,  $\lambda_{em} = 613$  nm *a*:  $MgOY_2O_5B_2O_3:Eu$ ; *b*:  $Mg_{0.5}Sr_{0.5}OY_2O_5B_2O_3:Eu$

2.1.2  $MOY_2O_5B_2O_3:Eu$  ( $M = Mg, Sr$ ) 的真空紫外激发的发射谱

$MOY_2O_5B_2O_3:Eu$  ( $M = Mg, Sr$ ) 的真空紫外激发 (147 nm) 的发射谱如图 2, 图 3 所示, 从图中可以看出, 发射光谱主要由峰值位于 590, 613, 655 nm 的三个峰组成, 分别对应于  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3$ ) 跃迁<sup>[1-4]</sup>。其中 590, 613 nm 的发射最强: 位于 590 nm 左右的发射峰对应于  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  跃迁发射, 为磁偶极跃迁; 位于 613 nm 左右的发射峰对应  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁发射, 为电偶极跃迁。另外我们还可以看到图 3 中第 2 个发射峰 613 nm 处最强, 也就是说这种情况下  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  电偶极跃迁是最可能发生的; 而图 2 中的情况正好相反。在占据对称格位的情况下, 自由稀土离子或稀土离子  $4f^n$  组态各能级之间的跃迁遵守宇称选择定则: 电偶极跃迁是禁止的, 而磁偶极跃迁是允许的,  $MgOY_2O_5B_2O_3:Eu$  中  $Eu^{3+}$  占据对称格位, 其发射以对应于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  磁偶极跃迁的 590 nm 处的发射最强; 如果稀土离子占据的是非对称格位, 在晶场的作用下  $4f5d$  组态将会与  $4f^n$  组态产生轨道杂化, 在这种情况下电偶极跃迁不再是被禁止的而将会比磁偶极跃迁更有可能发生<sup>[5-9]</sup>。由于  $Mg_{0.5}Sr_{0.5}OY_2O_5B_2O_3:Eu$  中  $Eu^{3+}$  占据更多的是非对称格位所

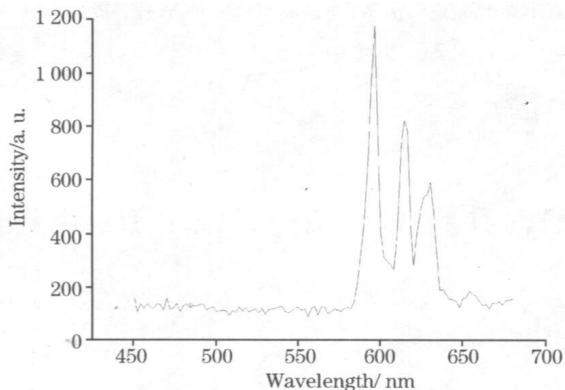


Fig 2 Emission spectra of  $MOY_2O_5B_2O_3:Eu$  ( $\lambda_{ex} = 147$  nm)

以  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁的强度远大于其他跃迁, 很明显图 3 中对应于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁的 613 nm 处的发射强度是最大的, 因而  $Mg_{0.5}Sr_{0.5}OY_2O_5B_2O_3:Eu$  作为红色稀土荧光粉具有更好的色纯度。从图 2, 图 3 我们还可以看出随着  $MOY_2O_5B_2O_3:Eu$  中掺杂的碱土金属离子半径的增大, 发光中心的发射强度也随之增强。

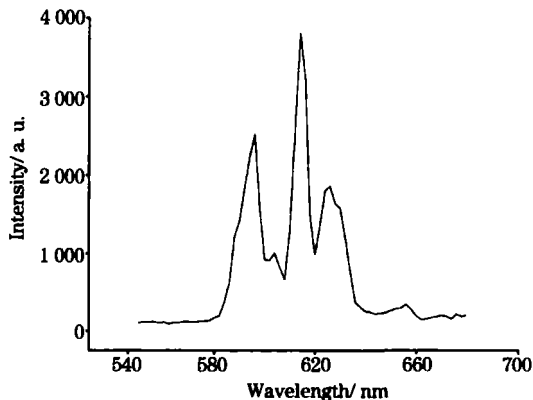


Fig 3 Emission spectra of  $Mg_{0.5}Sr_{0.5}OY_2O_5B_2O_3:Eu$  ( $\lambda_{ex} = 147$  nm)

总的来说,  $Mg_{0.5}Sr_{0.5}OY_2O_5B_2O_3:Eu$  是更为理想的适用于 PDP 的红色稀土荧光粉。

2.2 绿色稀土荧光粉  $MgOY_2O_5B_2O_3:Tb$

2.2.1  $MgOY_2O_5B_2O_3:Tb$  的真空紫外激发谱

$MgOY_2O_5B_2O_3:Tb$  的真空紫外激发谱如图 4 所示, 通过与  $MOY_2O_5B_2O_3:Eu$  ( $M = Mg, Sr$ ) 的真空紫外激发谱进行比较发现: 除了基质吸收外, 位于 170, 178, 195, 204, 225 nm 左右的一组吸收峰对应于  $Tb^{3+}$  的  $4f^8 \rightarrow 4f^75d$  跃迁, 这些在两个相反宇称构型之间的电偶极子跃迁是首要允许的, 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  $4f-5d$  跃迁是有结构的,  $f-d$  跃迁带可以分裂成几个峰的宽带, 并且峰的半宽度较小, 与基质吸收带相叠加使得材料在广阔的真空紫外区 (120 ~ 220 nm) 内都有很好的吸收。

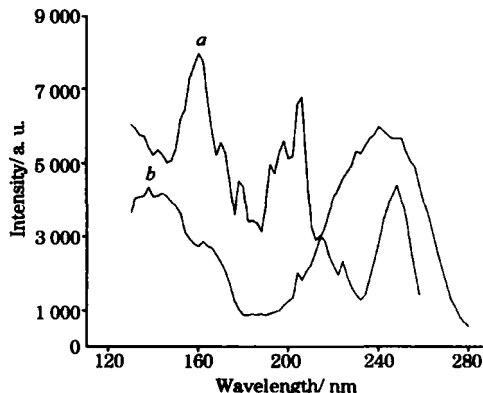


Fig 4 UVU excitation spectra of  $MgOY_2O_5B_2O_3$  (*a*:  $\lambda_{em} = 613$  nm; *b*:  $\lambda_{em} = 547$  nm)

### 2.2.2 MgO·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb 的真空紫外激发的发射谱

MgO·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb 的真空紫外激发(147 nm)的发射谱如图 5 所示,从图中可以看出,发射光谱主要由峰值位于 491, 547, 590, 621 nm 的四个峰组成,分别对应 Tb<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J= 6, 5, 4, 3) 跃迁发射,其中以 547 nm 的绿色发光最强。在 147 nm 真空紫外激发下,激发能一部分能量被基质吸收后通过共振传递到 Tb<sup>3+</sup>; 一部分能量则直接被 Tb<sup>3+</sup> 吸收。最后,这两部分传递到 Tb<sup>3+</sup> 的能量通过多声子弛豫到 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能级,产生跃迁发射。而且在我们的实验当中无论是以 147 nm, 还是以 172 和 130 nm 对材料进行真空紫外激发都能得到很好的吸收和发射,这说明此种材料能充分吸收 PDP

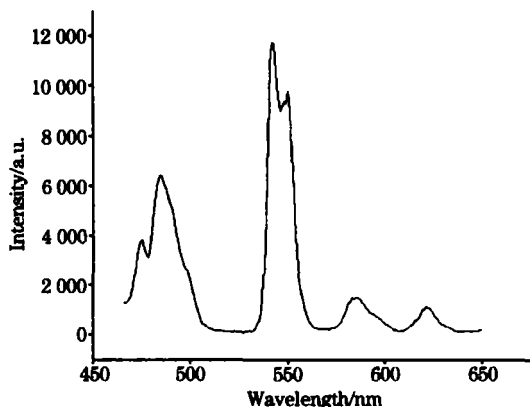


Fig 5 Emission spectra of MgO·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb (λ<sub>ex</sub>= 147 nm)

中各种不同的发射波长,是非常理想的 PDP 用绿色荧光材料。

本文除直接引用文献[4, 7]外,还参考了文献[1-3, 5, 6, 8, 9]。

## 3 结 论

(1) MO·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基质在 VUV 区有很强的吸收,峰值位于 140, 160, 204, 240 nm 左右,随着 Sr 的引入基质在 VUV 区的吸收得到增强,而且吸收峰由 160 nm 左右向 140 nm 左右移动,更适合于 PDP 中主要发射波长 147 nm 的真空紫外光激发。

(2) MO·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (M= Mg, Sr) 的发射光谱主要由峰值位于 590, 613, 655 nm 的三个峰组成,分别对应于 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J= 1, 2, 3) 跃迁。Mg<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>O·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 中 Eu<sup>3+</sup> 占据更多的是非对称格位,以 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 跃迁为主,对应 613 nm 处的发射强度最大,因而作为红色稀土荧光粉具有更好的色纯度。

(3) MgO·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb 的真空紫外激发谱除了基质吸收带外,还有对应于 Tb<sup>3+</sup> 的 4f<sup>8</sup> → 4f<sup>7</sup>5d 跃迁位于 170, 178, 195, 204, 225 nm 左右的一组谱峰,两者相互叠加使得材料真空紫外区(120~ 220 nm)内都有很好的吸收。

(4) MgO·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb 的真空紫外激发(147, 172 和 130 nm)的发射光谱主要由峰值位于 491, 547, 590, 621 nm 的四个峰组成,分别对应 Tb<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J= 6, 5, 4, 3) 跃迁发射,其中以 547 nm 的绿色发光最强。

## 参 考 文 献

- [1] Bogner G, Debray A, Heidel G, et al. *Compd. Semicond.*, 1999, 5(4): 28.
- [2] YANG Jun, XU Yi zhuang, WENG Shi fu, et al (杨 军, 徐怡庄, 翁诗甫, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2002, 22(5): 741.
- [3] Kocac J, Peternai L, Lengyel O. *Thin Solid Films*, 2003, 433: 22.
- [4] 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.
- [5] Shionoya S, Yen W M. *Phosphor Handbook*, 2. Boca Raton: CRC Press, 1999: 623.
- [6] Pappalardo R G, Bartolo B Di, Armagan G (Eds.). *Spectroscopy of Solid-State Laser Type Materials*, 1. New York: Plenum Press, 1987. 397.
- [7] LIU Chun tang, HE Da wei, LIN Du ar yang. *Journal of Rare Earths*, 2004, 22(1): 133.
- [8] Williams D K, Bihari B, Tissue Brian M. *J. Phys. Chem.*, B, 1998, 102(6): 916.
- [9] Beers W W, Comanzo H A, Srivastava A M. *Electrochemical Society Proceedings*, 1999, 40: 106.

## VUV Spectral Properties of MO·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Re (M= Mg, Sr; Re= Eu, Tb)

LIANG Zhong yi, HE Da wei\*, SHI Yan ning

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

**Abstract** Eu and Tb doped 17MO·7.88Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples were prepared by the solid state reaction. VUV excitation proper

ties and luminescence properties under VUV excitation were studied. Excitation spectra exhibited high absorption in VUV region (120-220 nm). There existed strong emission peaking at 591 and 613 nm corresponding to the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=1, 2, 3, 4)$  emission transition of  $\text{Eu}^{3+}$  when  $\text{MgO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  was energized by the VUV radiation (147 nm). By the introduction of Sr into  $\text{MgO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  absorption peaking at 147 nm and red emission peaking at 613 nm are enhanced strongly. Besides the host absorption band of  $\text{MgO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Tb}$ , there existed strong absorption band peaking at 170, 178, 195, 204, 225 nm corresponding to the  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$  transition of  $\text{Tb}^{3+}$ ; emission spectra showed strong emission peaks at 491, 547, 590, 621 nm corresponding to the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J=6, 5, 4 \text{ and } 3)$  emission transition of  $\text{Tb}^{3+}$ .

**Keywords**  $17\text{MgO} \cdot 7.88\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{B}_2\text{O}_3$ ; PDP; VUV spectrum

(Received Mar. 8, 2005; accepted Jul. 28, 2005)

\* Corresponding author

(上接第 1289 页)

J. Sarker (Toronto University, Canada)  
 Koichi Tanaka (Shimadzu Ltd., Japan)  
 Hiroaki Tao (AIST, Japan)  
 Kazuyuki Tatsumi (Nagoya University, Japan)  
 K. Tsunoda (Gunma University, Japan)  
 T. Watanabe (University of Tokyo, Japan)  
 Tomonari Umemura (Secretary General; Nagoya University, Japan)

#### Topics:

1. Analytical methodology for metallomics research
2. Chemical speciation of bio trace elements
3. Biomimetic chemistry of metalloproteins and metalloenzymes
4. Metabolism of essential and toxic elements
5. Bio-imaging technologies
6. Drug design of bioinorganic medicine
7. Medical diagnosis of health and disease
8. Chemical evolution related to bio metals
9. Environmental and nutritional science
10. Standard reference materials for biological / environmental analysis

#### Participants:

Japanese: 250  
 Foreigners: 50

#### Registration fee:

General participants: ¥ 30,000-  
 Student participants: ¥ 5,000-