

Y(BO₃, PO₄):Ce, Tb, Gd 的发光特性研究

丁士进¹, 张 卫¹, 徐宝庆², 王季陶¹

(1. 复旦大学 电子工程系, 上海 200433; 2. 浙江大学 西溪校区化学系, 浙江 杭州 310028)

摘要: 用 BPO₄ 和稀土氧化物为原料, 通过单步灼烧, 首次合成了铈、铽、钆共激活的硼磷酸钆绿色荧光粉, 利用发射光谱和激发光谱研究了基质中 Ce³⁺、Tb³⁺、Gd³⁺ 的发光以及它们之间的相互作用。结果表明在铈、铽或钆、铽的双掺杂体系中存在 Ce³⁺ → Tb³⁺、Gd³⁺ → Tb³⁺ 的能量传递, 而在铈、钆双掺杂的体系中却观察到了 Ce³⁺ 和 Gd³⁺ 离子之间的竞争吸收和独自发射。在铈、铽共激活的硼磷酸钆钆体系中掺入钆后, Ce³⁺ 的发射强度比 Tb³⁺ 的发射强度增加得更多, 并认为 Ce³⁺ 离子发射增强是由铈到铽的能量传递受阻引起的, Tb³⁺ 离子的发射增强是由于钆离子将吸收的能量有效地传递给铽离子所致。在上述体系中钆离子在铈离子到铽离子的能量传递过程中所起的阻碍作用可归因于铈离子的 5d 能级低于钆离子的 ⁶I 和 ⁶P 能级, 使得钆离子不能从铈离子处吸收能量并传递给铽离子。若基质中的钆全部被钆代替, 则所得到的荧光粉发光亮度增加, 但色坐标 *x* 值稍有减小, 所以适当控制基质中钆的掺入量对提高荧光粉的发光特性有利。

关键词: Y(BO₃, PO₄):Ce, Tb, Gd; 荧光粉; 发射光谱; 激发光谱; 能量传递

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7032(2000)02-0139-06

1 引 言

三基色荧光灯用绿色发光材料, 其发光效率对总的光通量影响很大, 因此探索合成不同体系的发光材料具有很大的实际意义。由于 Tb³⁺ 离子具有特征的绿色发射, 所以围绕铽来合成不同体系的绿粉一直是人们所感兴趣的课题。因磷酸盐绿粉具有发光亮度高, 合成温度适中, 色坐标 *x* 值大等优点, 而倍受研究者青睐。传统的方法是用磷酸氢二铵作为磷酸根的来源, 并需要多次灼烧, 这样会造成大量氧化磷的蒸发以及成本高等缺点。本文以磷酸硼和稀土氧化物为原料采用单步灼烧, 不仅避免了上述缺点, 而且在反应中磷酸硼还可以充当还原剂, 同时反应过程中生成的氧化硼还可起到助熔作用^[1,2]。研究还表明了用磷酸硼比用磷酸氢二铵制得的样品具有发光亮度高、色坐标 *x* 值大等优点。由磷酸硼和稀土氧化物反应生成的荧光粉为硼磷酸盐体系, 根据 T. Hashimoto 等人^[3]的研究可望制得的荧光粉具有很低的热猝灭效应。本文从寻找新的基质出发, 以磷酸硼和稀土氧化物为原料制备了铈、铽、钆共激活的硼磷酸钆绿粉, 研究了其光谱特性, 得到了一些新的结果。

2 实 验

2.1 主要原料

(NH₄)₂HPO₄ (AR)、H₃BO₃ · 6H₂O (AR)、Y₂O₃ (99.99%)、CeO₂ (99.95%)、Tb₄O₇ (99.95%)、Gd₂O₃ (99.99%)。

2.2 磷酸硼的制备

将 (NH₄)₂HPO₄ 和 H₃BO₃ · 6H₂O 按 1:1 摩尔比混合均匀, 在 900℃ 下灼烧两个小时, 然后用热去离子水洗涤产物, 过滤后烘干, 即得高纯度磷酸硼。

2.3 荧光粉 Y_{1-x-y-z}Ce_xTb_yGd_z(BO₃, PO₄) 的制备

按化学式摩尔比称取各稀土氧化物和自制的磷酸硼于玛瑙研钵中, 并加入少量助熔剂 (Li₂CO₃), 进行研磨, 混匀后装入刚玉坩埚, 在碳还原气氛中于高温下灼烧数小时, 冷却后出炉, 将产物粉碎, 即为实验样品。光谱测试采用日本岛津 RF-540 型荧光分光光度计, 在室温下进行。

3 实验结果与讨论

3.1 Ce³⁺、Tb³⁺、Gd³⁺ 单掺杂时的光谱特性

由图 1 知, 在 254nm 激发下 Y_{0.72}Ce_{0.28}

收稿日期: 1999-04-24; 修订日期: 1999-11-22

作者简介: 丁士进 (1971-), 男, 安徽人, 现为复旦大学电子工程系博士研究生, 主要研究发光材料、集成电路中互连介质材料、金刚石等亚稳态硬质薄膜材料的热力学。

(BO₃, PO₄)的发射光谱中明显出现了 337.6nm 和 355.2nm 发射峰,且强度相近。该发射能量低于游离态 Ce³⁺ 离子的 5d→4f 能级跃迁的最小波数(30×10³cm⁻¹),这是由于 Ce³⁺ 离子的 5d 轨道易受晶体场的影响而发生能级分裂,导致部分能级降低。当位于低能级上激发态电子返回基态时就会产生长波发射,上述两峰分别对应于 5d→²F_{5/2}/²F_{7/2}的跃迁。对于 Ce³⁺ 离子 355.2nm 和 337.6nm 的发射的激发光谱中,均出现了两个激发峰,分别位于 299.3nm、325.5nm 和 295.8nm、325.8nm,并且长波长激发峰强度明显高于短波长激发峰,它们分别对应于²F_{5/2,7/2}→5d 的跃迁,且²F_{7/2}→5d 的跃迁几率大,即 Ce³⁺ 离子易吸收 325nm 左右的光。

在 Y_{0.88}Tb_{0.12}(BO₃, PO₄)的发射光谱中(如图 2),350~480nm 的带状峰群为 Tb³⁺ 的⁵D₃ 能级跃迁的结果,其中 391.5nm、403.6nm、452.7nm、470.9nm 的发射分别对应于⁵D₃→⁷F_j(j=6,5,3,2);492.2nm、549.0nm、589.6nm、622.8nm 的线状发射分别对应于 Tb³⁺ 的⁵D₄→⁷F_j(j=6,5,4,3)跃迁,且 549nm 的发射最强。Tb³⁺ 离子 549nm 发射的激发光谱中呈现较多的激发峰,主要位于 269.1nm、354.7nm、372.9nm、381.0nm,其中以 269.1nm 的激发峰最强。

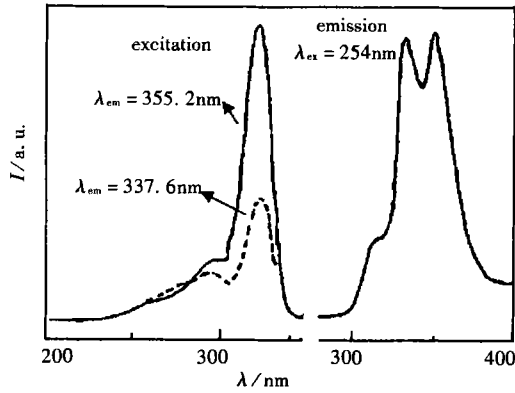


图 1 Y_{0.72}Ce_{0.28}(BO₃, PO₄)的光谱
Fig. 1 The spectra of Y_{0.72}Ce_{0.28}(BO₃, PO₄).

254nm 激发下 Y_{0.7}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄)的发射光谱(如图 3)中,位于 313.4nm 处有一个尖锐的发射峰,属于 Gd³⁺ 的⁶P_{7/2}→⁸S_{7/2}跃迁发射。大于 320nm 的发射呈带状峰群,其中最峰位于 402.9nm,它们可能来自于⁶D→⁶I, ⁶P 的能级跃迁。钆离子的 313.4nm 发射的激发光谱(如图 3)中出现了三个激发峰(248.9nm、255.4nm、277.2nm),分别对应于⁸S_{7/2}→⁶D_{7/2}、⁶D_{9/2}、⁶I_{7/2}的跃迁吸收,其中最峰为 277.2nm。而以 402.9nm 发射来做激发光谱,几乎观察不到吸收,所以钆离子发射主要来自 277.2nm 的吸收。

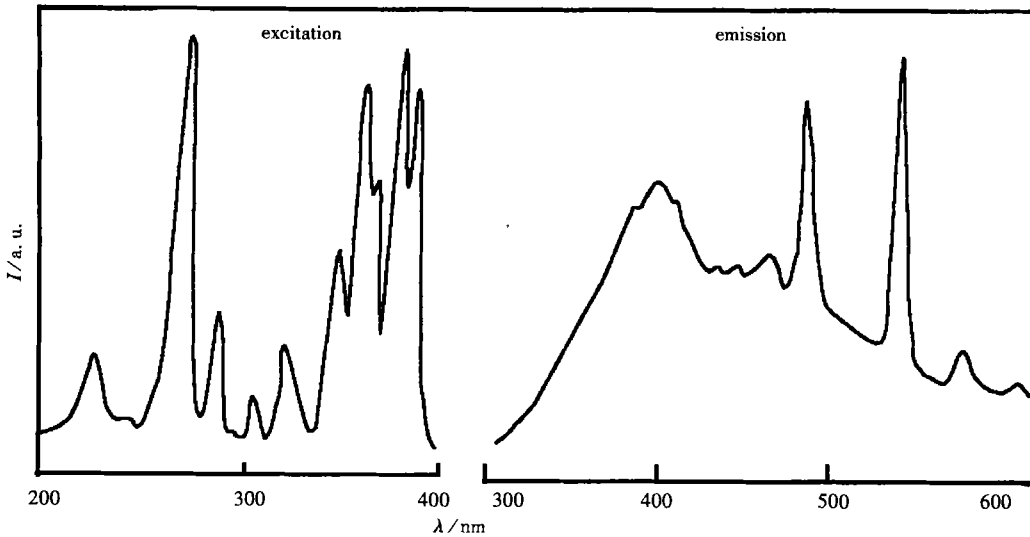


图 2 Y_{0.88}Tb_{0.12}(BO₃, PO₄)的光谱
Fig. 2 The spectra of Y_{0.88}Tb_{0.12}(BO₃, PO₄).

3.2 Ce³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺ 双掺杂时的光谱特性

用 Gd³⁺ 离子的特征吸收 277.2nm 来激发样品 Y_{0.42}Ce_{0.28}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄)时,所得的发射光谱中未明显出现钆离子发射,只出现了铈离子的

发射(如图 4)。若用该波长的光来激发样品 Y_{0.65}Ce_{0.05}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄)时,则可观察到 Gd³⁺ 离子 313nm 处的弱发射峰(如图 5)。由此可见,只有当 Ce/Gd 摩尔比较小时才能观察到钆离子的发

射,其原因是 Ce³⁺、Gd³⁺ 的吸收峰有重叠,彼此之间存在着竞争吸收,铈离子浓度大其竞争吸收的能量多,导致 Gd³⁺ 吸收能量少,发射减弱。由样品 Y_{0.42}Ce_{0.28}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄) 中 Ce³⁺ 发射的激发光谱可知(如图 4),对于不同的发射均未见到 Gd³⁺ 离子的特征激发峰。以上说明钆离子和铈离子之间不存在能量传递。

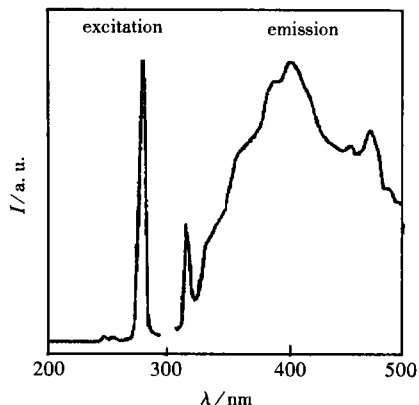


图 3 Y_{0.7}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄) 的光谱
Fig. 3 The spectra of Y_{0.7}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄).

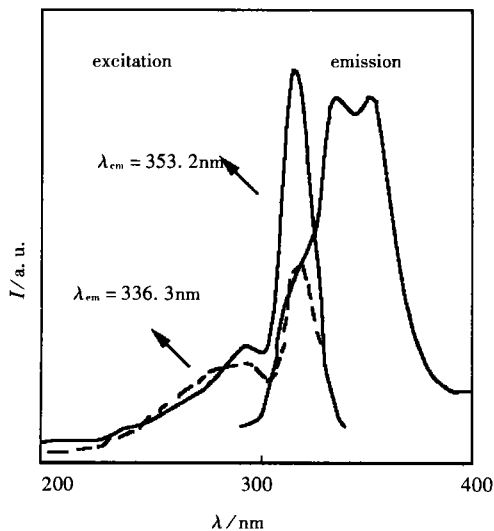


图 4 Y_{0.42}Ce_{0.28}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄) 的光谱
Fig. 4 The spectra of Y_{0.42}Ce_{0.28}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄).

由图 6 可以看出,样品 Y_{0.9}Ce_{0.04}Tb_{0.06}(BO₃, PO₄) 的发射光谱中除了出现了 Tb³⁺ 离子的发射外,还出现了 Ce³⁺ 离子的特征发射峰(338.2、356.6nm),且 Tb³⁺ 离子⁵D₄→⁷F₅ 的跃迁发射最强。其发射(548.7nm)的激发光谱中,300~340nm 的吸收峰恰与 Ce³⁺ 离子的最强激发峰位置相符,而没有出现明显的 Tb³⁺ 离子吸收峰,这说明该体系中仍存在 Ce³⁺ → Tb³⁺ 的能量传递。

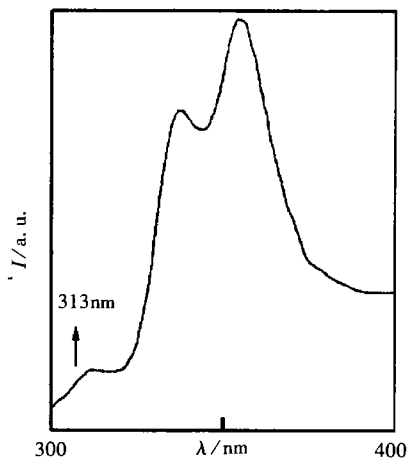


图 5 Y_{0.65}Ce_{0.05}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄) 的发射光谱
(λ_{ex} = 277.2nm)
Fig. 5 The emission spectrum of Y_{0.65}Ce_{0.05}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄) under 277.2nm excitation.

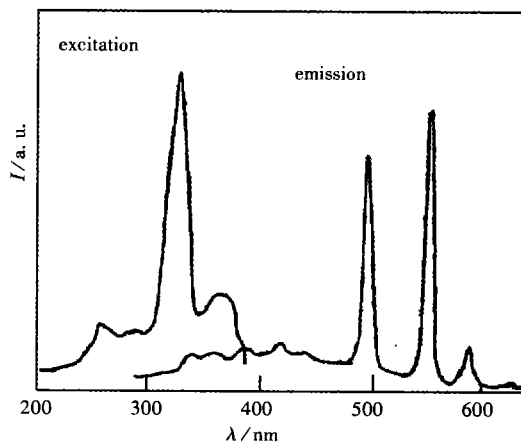


图 6 Y_{0.9}Ce_{0.04}Tb_{0.06}(BO₃, PO₄) 的光谱
Fig. 6 The spectra of Y_{0.9}Ce_{0.04}Tb_{0.06}(BO₃, PO₄).

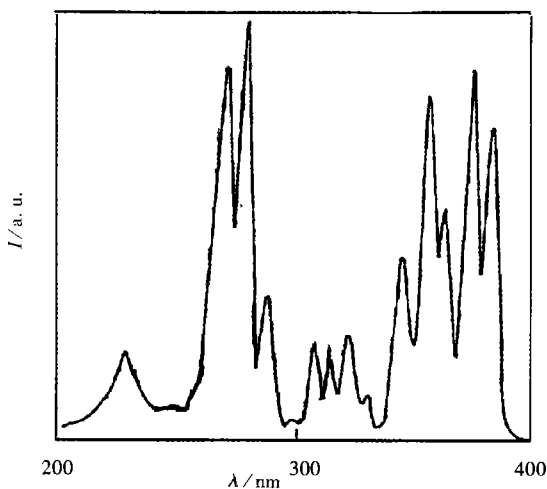


图 7 Y_{0.58}Gd_{0.3}Tb_{0.12}(BO₃, PO₄) 的激发光谱
(λ_{em} = 548.5nm)
Fig. 7 The excitation spectrum of Y_{0.58}Gd_{0.3}Tb_{0.12}(BO₃, PO₄) for 548.5nm emission.

表 1 样品的发射光谱特性

Table 1 Characteristics of emission spectra of samples.

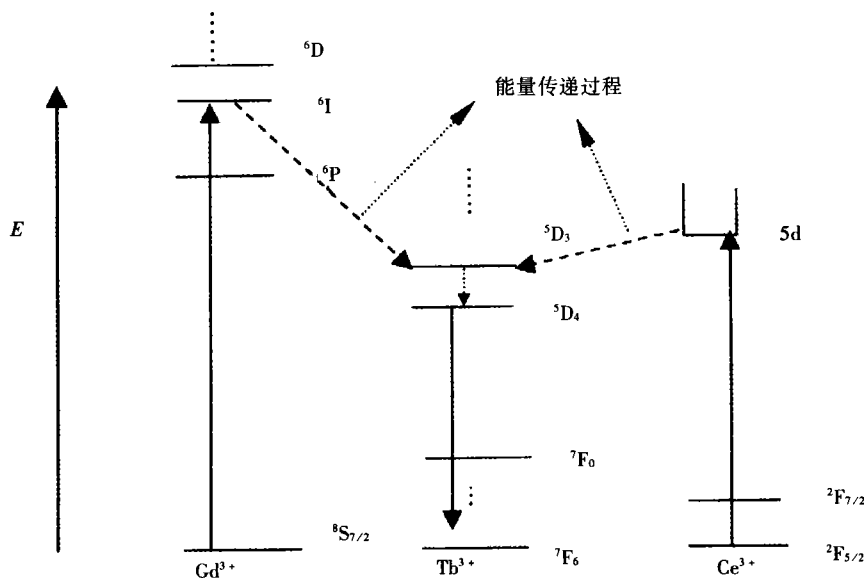
能级跃迁 (Tb^{3+})		${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$
$Y_{0.88}Tb_{0.12}$	λ/nm	391.5	403.6	452.7	470.9	492.2	549.0	589.6	622.8
(BO_3, PO_4)	$I/a.u.$	9.5	10.7	6.7	7.0	13.1	13.7	2.1	0.3
$Y_{0.58}Gd_{0.3}Tb_{0.12}$	λ/nm	390.4	405.0	453.5	470.7	492.1	548.5	589.4	623.1
(BO_3, PO_4)	$I/a.u.$	9.7	10.8	6.8	7.1	13.6	15.2	2.4	0.3

由表 1 可知在 $Y(BO_3, PO_4):Tb$ 体系中掺入 Gd^{3+} 后, Tb^{3+} 的 5D_3 和 5D_4 能级跃迁发射均有所增强, 这说明存在 $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量传递。通过比较图 2 中 Tb^{3+} 离子的激发光谱和 $Y_{0.58}Gd_{0.3}Tb_{0.12}(BO_3, PO_4)$ 的激发光谱(如图 7)可以发现, 后者除了出现 Tb^{3+} 离子的特征激发峰外, 还出现了钆离子的特征激发峰(275.7nm), 这进一步证实了存在 Gd^{3+} 到 Tb^{3+} 的能量传递。

3.3 Ce^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 三掺杂时的光谱特性

由表 2 可知, 掺入钆后铈离子和铽离子的发射均增强, 但铈离子发射增加幅度大于铽离子, 铈离子 356nm 左右的发射增强 37%, 而铽离子 548nm 左右的发射只增强了 17.5%, 所以掺钆不

利于 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量传递, 铈离子能量传递受阻导致自身发射增强, 而铽离子发射增强是由于钆离子的敏化作用所致。因此可见钆离子在基质中所起的作用与基质有很大的关系, 其原因是 Ce^{3+} 离子的 5d 能级随基质的改变影响很大, 而 Gd^{3+} 受其影响很小, 而只有当 Ce^{3+} 离子的 5d 能级高于 Gd^{3+} 离子的 6I 、 6P 能级时, Gd^{3+} 离子才能获得能量, 并有可能作为中间体来传递能量^[4], 由此可以认为在硼磷酸钆基质中 Ce^{3+} 离子的 5d 能级低于 Gd^{3+} 离子的 6I 、 6P 能级。体系中铈、铽、钆离子的能级以及它们之间的能量传递示意图可简单地表示如图 8。

图 8 基质中 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Gd^{3+} 的能级和能量传递示意图Fig. 8 Schematic diagram of energy levels and energy transfer for Ce^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} in the matrix.

若用钆离子的特征激发 277.2nm 来激发样品 $Y_{0.6}Ce_{0.04}Tb_{0.06}Gd_{0.3}(BO_3, PO_4)$ 时, 发射光谱中仍以铽离子的发射为主, 其主要发射峰的强度如表 3。虽然钆离子的浓度是铽离子浓度的 5

倍, 但钆离子的发射仅为铽离子最强发射的 3.4%, 而铈离子的发射则为铽离子最强发射的 11%, 这说明 Gd^{3+} 离子能有效地向 Tb^{3+} 离子传递能量, Ce^{3+} 离子则不然。

表2 254nm 激发下样品的发射光谱特性

Table 2 Characteristics of emission spectra of samples under 254nm excitation.

样品		Ce ³⁺ 发射			Tb ³⁺ 发射				
Y _{0.9} Ce _{0.04} Tb _{0.06}	λ/nm	338.2	356.6	383.4	416.8	439.6	492.2	548.7	589.7
(BO ₃ , PO ₄)	I/a. u.	3.2	3.5	4.3	5.0	3.7	25.9	33.7	4.4
Y _{0.6} Ce _{0.04} Tb _{0.06}	λ/nm	337.6	356.2	382.8	416.6	439.5	492.2	547.6	589.5
Gd _{0.3} (BO ₃ , PO ₄)	I/a. u.	4.0	4.8	4.8	5.4	4.0	28.7	39.6	5.0

表3 Y_{0.6}Ce_{0.04}Tb_{0.06}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄) 的主要发射峰强度Table 3 Intensities of the main emission peaks in Y_{0.6}Ce_{0.04}Tb_{0.06}Gd_{0.3}(BO₃, PO₄).

Gd ³⁺ (⁶ P _{7/2} → ⁸ S _{7/2})		Ce ³⁺ (5d→ ² F _{7/2})		Tb ³⁺ (⁵ D ₄ → ⁷ F ₅)	
λ/nm	I/a. u.	λ/nm	I/a. u.	λ/nm	I/a. u.
311.8	1.2	353.5	4.0	546.9 ₁	35.3

表4 荧光粉的相对发光亮度和色坐标

Table 4 Relative brightness and chromatic coordinates of phosphors.

组成	相对发光亮度	色坐标
Y _{0.6} Ce _{0.28} Tb _{0.12} (BO ₃ , PO ₄)	93	x=0.3491 y=0.5681
Gd _{0.6} Ce _{0.28} Tb _{0.12} (BO ₃ , PO ₄)	100	x=0.3471 y=0.5723

若用钆代替基质中的钇, 荧光粉的发光亮度增强, 这是由于钆离子向铽离子的能量传递增多, 导致其发射增强。然而荧光粉的色坐标 x 值稍

有变小, 在三基色粉的配料过程中会增加昂贵的红粉用量, 故只有掺入适当量的钆才是有益的。

参 考 文 献

- [1] Method of making lanthanum cerium terbium phosphate phosphor with improved brightness [P]. European Patent Application: 0456936A1, 1991.
- [2] Method of making lanthanum cerium terbium phosphate phosphor [P]. United States Patent: 5116532, 1992.
- [3] Hashimoto N, Takada Y, Sato K, et al. Green-luminescent (La, Ce)PO₄:Tb phosphors for small size fluorescent lamps [J]. *J. Lumin.*, 1991, 48/49: 893-897.
- [4] Jia Qingxin, Hong Guangyan, Li Youmo. Energy Transfer of Ce³⁺-Gd³⁺ in rare earth borate systems [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1991, 8(3): 63-66.

Luminescence Characteristics of Y(BO₃, PO₄):Ce, Tb, GdDING Shi-jin¹, ZHANG Wei², XU Bao-qing¹, WANG Ji-tao¹

(1. Department of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract

Green-emitting phosphors of yttrium borophosphate coactivated with Ce³⁺, Tb³⁺ and Gd³⁺ have been prepared for the first time by a single step of firing, using BPO₄ and rare earth oxides as reactants. With the aid of emission spectra and excitation spectra, the spectroscopic properties of Ce³⁺, Tb³⁺ and Gd³⁺ and interaction among them in yttrium borophosphate have been studied. In the systems doped with Tb³⁺, Ce³⁺ or Gd³⁺, the energy transfers from Ce³⁺ to Tb³⁺, or from Gd³⁺ to Tb³⁺ are observed, but in the system activated with Ce³⁺ and Gd³⁺, the competitive absorption and individual emission between them are found. After the incorporation of gadolinium into the yttrium borophosphate doped with Ce³⁺ and Tb³⁺, the incre-

ment of Ce^{3+} emission intensity is more than that of Tb^{3+} emission intensity. It is considered that the increment of Ce^{3+} emission intensity is due to prevention of energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} , and that of Tb^{3+} emission intensity may attribute to effective energy transfer from Gd^{3+} to Tb^{3+} . In above system, Gd^{3+} prevention of energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} may exists, which makes it impossible that Gd^{3+} ion absorbs energy from Ce^{3+} ion and transfer the energy to Tb^{3+} ion; because 5d energy level of Ce^{3+} ion is lower than 6I and 6P energy levels of Gd^{3+} ion. If yttrium is replaced wholly by gadolinium in the matrix, the relative brightness of the prepared phosphor increases, however, x value of chromatic coordinates decreases slightly, so controlling the amount of gadolinium in the matrix will be of advantage to improving the luminescent characteristics of phosphors.

Key words: $Y(BO_3, PO_4) : Ce, Tb, Gd$; phosphor; emission spectrum; excitation spectrum; energy transfer

Received 24 April 1999

* * * * *

消 息

《发光学报》被确定为物理学类核心期刊

近日《发光学报》编辑部接到《中文核心期刊要目总览》(2000年版)编委会的通知,由中国物理学会发光分科学会和我所主办的中国发光学会会刊《发光学报》被确定为物理学类核心期刊,并被编入将于近期(2000年6月)出版的《中文核心期刊要目总览》2000年版(即第三版)。这是《发光学报》继1992年、1996年之后,第三次被确定为物理学类中文核心期刊。

此前,《发光学报》编辑部还收到国际著名文摘检索刊物《化学文摘》服务部(CAS. US)的来函,认为《发光学报》很适合于《化学文摘》进行检索和刊登摘要,并确定为源期刊,从1999年的第20卷开始,按期进行检索。

《发光学报》编辑部