

# $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$ 的真空紫外光谱

宋桂兰<sup>1</sup>, 尤洪鹏<sup>2</sup>, 洪广言<sup>2</sup>, 曾小青<sup>2</sup>, 甘树才<sup>1,2</sup>

金昌弘<sup>3</sup>, 卞钟洪<sup>3</sup>, 庾炳容<sup>3</sup>, 裴贤淑<sup>3</sup>, 权一亿<sup>3</sup>, 朴哲熙<sup>3</sup>

(1. 长春科学技术大学, 吉林 长春 130026; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022;

3. Division of Applied Science, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Seoul 130-650, Korea)

**摘要:** 利用高温固相法合成了  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  ( $x = 0.6mol\%$ ) 荧光体。结构测定表明所合成的荧光体为单斜晶系的  $X_2$  型  $Y_2SiO_5$  相, 空间群为  $B2/b$ 。真空紫外光谱表明: 随着  $Gd^{3+}$  含量的增加, 在 192nm 附近, 出现了  $Gd^{3+}$  的激发峰, 且此峰的强度随着  $Gd^{3+}$  含量的增加而增大; 同时位于 150~185nm 之间的基质吸收带的强度也增大; 而位于 200~300nm 之间的 Eu 的电荷迁移带的强度却随着  $Gd^{3+}$  含量的增加而降低。

**关键词:**  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$ ; 真空紫外光谱; 基质吸收带

**中图分类号:** O482.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7032(2000)02-0145-05

## 1 引 言

等离子体平板显示(PDP)技术是目前最有希望的平板显示技术。PDP用荧光粉采用的是能量较高的真空紫外激发, 要求其在真空紫外区有较强的吸收, 并能承受较高的激发能。而以往人们对荧光粉的研究主要集中在紫外可见区, 对真空紫外区光谱特性的研究较少。 $Y_2SiO_5$  具有良好的热稳定性及化学稳定性, 因而常被用做稀土离子的发光基质<sup>[1,2]</sup>。具有单斜晶系结构的  $Y_2SiO_5$  分为  $X_1$  和  $X_2$  两种类型,  $X_1-Y_2SiO_5$  的空间群为  $P2_1/c$ ,  $X_2-Y_2SiO_5$  的空间群为  $B2/b$ 。在  $Y_2SiO_5$  中  $Y^{3+}$  分别占据两种不同格位, 在  $X_1$  型中所占不同格位上氧配位数为 7 和 9, 而  $X_2$  型中氧配位数为 6 和 7。通常在高温时形成  $X_2$  型, 低温时形成  $X_1$  型<sup>[3]</sup>。实验证明,  $X_2-Y_2SiO_5$  是优于  $X_1-Y_2SiO_5$  的稀土离子的发光基质<sup>[4]</sup>。例如  $X_2-Y_2SiO_5:Tb^{3+}$  是较好的阴极射线激发的绿色发光材料<sup>[6]</sup>。对  $X_2-Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  的研究, 尽管前人做了许多工作<sup>[6,7]</sup>, 但对其发光的研究主要是在紫外可见区, 对真空紫外区的光谱研究则未见报道。本文重点讨论了  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  体系在真空紫外区的发光。

## 2 实验部分

样品采用高温固相法合成。准确称取一定摩

尔比的  $H_2SiO_3$  (分析纯)、 $Y_2O_3$  (99.99%)、 $Eu_2O_3$  (99.99%)、 $Gd_2O_3$  (99.99%) 及少量  $NH_4F$  (分析纯), 置于玛瑙研钵中研细混匀, 转移至刚玉坩埚中, 加盖, 在 1200℃ 下灼烧 2 小时, 取出后冷却研细, 即得到所需样品  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$ 。

样品的结构用日本岛津 XD-3 型 X-ray 粉末衍射仪测定; 紫外可见光谱用日立 MPF-4 荧光分光光度计测定; 样品的真空紫外光谱在自制的 VUV 荧光光谱仪上测定, 以  $D_2$  灯作光源, 用水杨酸钠校正样品的发光强度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构分析

样品的 X-ray 粉末衍射测定结果列于图 1。从图 1 可知, 其 XRD 结果与 JCPDS 标准卡 36-1476\* 一致, 结构为  $X_2$  型  $Y_2SiO_5$ , 空间群为  $B2/b$ , 由于  $Gd^{3+}$  与  $Eu^{3+}$  和  $Y^{3+}$  的半径相近,  $Gd^{3+}$  和  $Eu^{3+}$  掺入后取代部分  $Y^{3+}$  进入晶格并未改变晶体的结构, 仍为  $X_2$  型。

### 3.2 光谱分析

#### 3.2.1 紫外可见光谱分析

图 2 所示为  $Y_{1.95}SiO_5:Eu_{0.05}$  的激发光谱(a)和发射光谱(b)。在监测 612nm 光发射所得的激发光谱(a)中可以明显看出, 在 220~300nm 之间出现一宽带, 归属于 Eu 的电荷迁移带; 位于 350~540nm 之间的三组锐峰, 归属于  $Eu^{3+}$  的  $f \rightarrow f$  跃

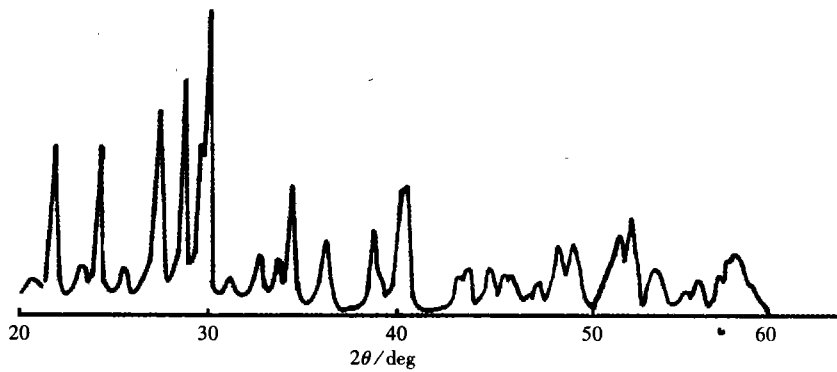


图 1  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  的 X-射线粉末衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$ .

迁,其中以 396nm 的激发峰最强。同时,我们参照文献[8]中  $Eu^{3+}$  的能级,对  $Y_{1.95}SiO_5:Eu_{0.05}$  的激发光谱进行了指认,如图所示。在 396nm 光激发下,可以得到一系列的发射峰,这一系列发射峰归属于  $Eu^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  跃迁发射( $j=0,1,2,4$ )。从测得的发射光谱图(b)可见,在 580nm 处出现

一条  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  谱线,在 590~596nm 处出现 3 条  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  谱线,在 610~630nm 处出现 5 条  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  谱线,在 685~705nm 处出现 3 条  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  谱线,以  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁发射为主,这表明  $Eu^{3+}$  ( $Y^{3+}$ ) 在  $Y_2SiO_5$  基质中处于非反演对称性的格位。

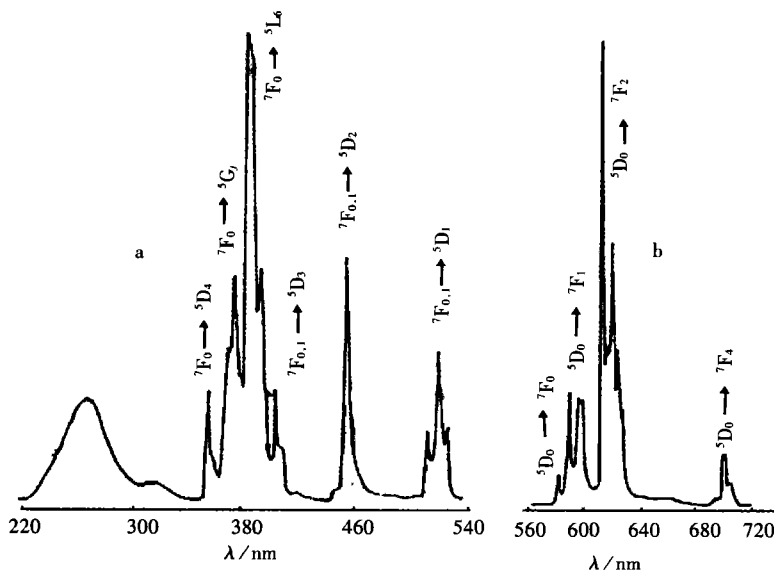


图 2  $Y_{1.95}SiO_5:Eu_{0.05}$  的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 2 Excitation spectra(a) and emission spectra(b) of  $Y_{1.95}SiO_5:Eu_{0.05}$ .

图 3 所示为  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  的激发光谱。监测 612nm 的发射峰,从激发光谱图中可以明显看出,加入  $Gd^{3+}$  后激发光谱各个峰的位置与图 2(b)中相应的激发峰相比,无明显改变,在其他条件不变的情况下,当  $Gd^{3+}$  的含量  $x=0.2, 0.4, 0.6$  (mol%) 时,随着  $x$  的增大,尽管  $Eu^{3+}$  的浓度相同,  $Eu^{3+}$  的激发光谱中各峰强度却逐渐减小。

### 3.2.2 真空紫外激发光谱分析

$Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  的真空紫外激发光谱列于图 4,与  $Y_2SiO_5:Ce$  的真空紫外光谱<sup>[9]</sup>相比较可知,  $Y_2SiO_5:Ce$  的基质吸收带位于 150~190nm 之间,图中  $Y_2SiO_5:Eu$  在 150~185nm 之间也有一吸收带,可以认为位于 150~185nm 之间的吸收带为  $Y_2SiO_5$  的基质吸收带。

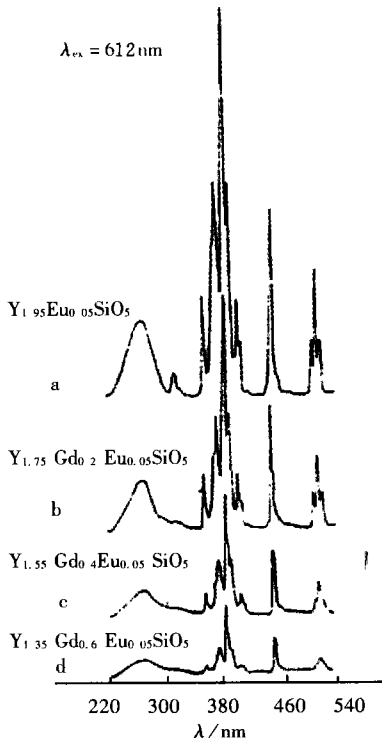


图 3  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  的激发光谱  
Fig. 3 Excitation spectra of  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$ .

$Y_2SiO_5:Eu$  体系中加入  $Gd^{3+}$  后, 192nm 附近出现一较强的峰(图 4 - b, c, d)。据文献[10]报道,  $Gd^{3+}$  的  ${}^6G_7$  能级大都集中在  $51\ 000\text{cm}^{-1}$  左右, 而图 4 中 192nm 附近的吸收峰与文献[10]报道的  $Gd^{3+}$  的  ${}^6G_7$  能级的吸收峰一致( $Gd^{3+}$  的能级见图 5), 故归属于  $Gd^{3+}$  的  ${}^6G_7$  能级的吸收。且此峰的

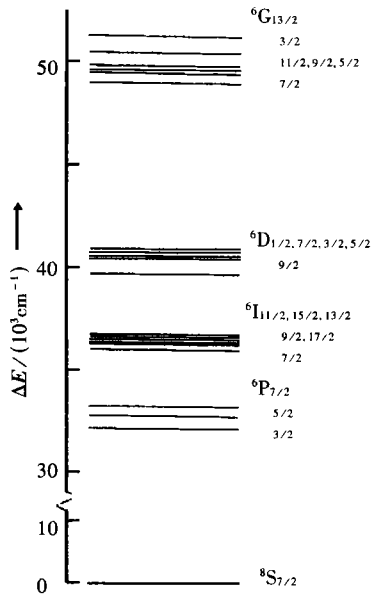


图 5  $Gd^{3+}$  在  $LiYF_4$  中的能级  
Fig. 5 Energy-level scheme for  $Gd^{3+}$  in fluoride lattice.

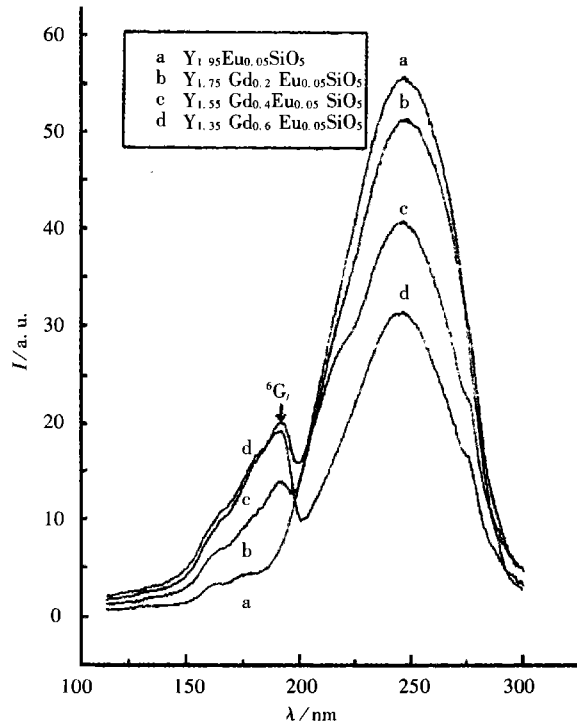


图 4  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  的真空紫外激发光谱  
Fig. 4 VUV excitation spectra of  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$ .

强度随着  $Gd^{3+}$  含量的增加而增大, 当  $Gd^{3+}$  的含量达到 0.4 时,  ${}^6G_7$  能级的吸收峰的强度达到最大,  $Gd^{3+}$  的含量再增大, 吸收峰的强度将减小。从图 4 还可以看出, 随着  $Gd^{3+}$  含量的增加, 基质的吸收也随之增强。对于 PDP 用荧光粉要求其在真空紫外区有较强的吸收, 因此,  $Gd^{3+}$  含量的增加将有利于提高 PDP 用荧光粉的发光效率。同时, 我们可以看出位于  $200\sim 300\text{nm}$  之间的 Eu 的电荷迁移带的强度随着  $Gd^{3+}$  含量的增加而降低, 这与图 3 的结果一致, 因此  $Gd^{3+}$  的增加可使  $Eu^{3+}$  在紫外可见区的吸收降低。

### 4 结 论

本文采用高温固相法, 以  $NH_4F$  为助熔剂, 在  $1\ 200^\circ\text{C}$  灼烧 2 小时即可合成具有单斜晶系结构的  $X_2$  型  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$ 。研究了  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  在紫外可见区的激发光谱和发射光谱及其在真空紫外区别的激发光谱, 发现随着  $Gd^{3+}$  含量的增加, 虽然使  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  在紫外可见区的吸收减弱, 但在真空紫外区的吸收却增强。满足 PDP 用荧光粉在真空紫外区应有较强吸收的要求, 故  $Gd^{3+}$  的加入有利于提高 PDP 用荧光粉的发光效率。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Meiss D, Wischert W, Kemmler-Sack S. Luminescence and photostimulable centers in X - irradiated  $Y_2SiO_5:Sm_x Tb_y$  [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1994, **141**:495.
- [ 2 ] Meiss D, Reichardt J, Wischert W, Kemmler-Sack S. Charge trapping in the systems  $Lu_{2-x}Y_xSiO_5:Ce_yZr_{0.00075}$  and  $Lu_{2-x}Y_xSiO_5:Ce_ySm_{0.001}$  [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1994, **142**: 237.
- [ 3 ] Meiss D, Wischert W, Kemmler-Sack S. Luminescence of the system  $(Y, Gd, Tb)_2SiO_5:Eu^{3+}$  [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1992, **133**:575.
- [ 4 ] Lin Jun, Su Qiang, Zhang Hongjie, Wang Shubin. Crystal structure dependence of the luminescence of the rare earth ions ( $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ) in  $Y_2SiO_5$  [J], *Materials Research Bulletin*, 1996, **31**(2):189.
- [ 5 ] Pater T E. Cathodoluminescent  $Ln_y(SiO_2)_x:Tb$  phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **116**:985.
- [ 6 ] Xie Pingbo, Duan Changkui, Zhang Weiping, et al. Research on quenching concentration of nanocrystalline  $Y_2SiO_5:Eu$  [J], *Chin. J. Lumin.*, 1998, **19**(1):19-23 (in Chinese).
- [ 7 ] Stiebler M, Reichardt J, Hirle R, Kemmler-Sack S. Cathodo- and photoluminescence in the system  $Y_{2-x}Tb_xSiO_5:Eu^{3+}$  [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1990, **119**:317.
- [ 8 ] Jorma Hölsä, Pierre Porcher, Free ion and crystal field parameters for  $ReOCl:Eu^{3+}$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**(5): 2108.
- [ 9 ] Chang-Hong Kim, Hyun-Sook Bae, Chang-Hong Pyum, Guang-Yan Hong. Phosphors for plasma display panels, *Journal of the Korean Chemical Society*, 1998, **42**(5):588.
- [ 10 ] Wegh R T, Donker H, Meijerink A, Lamminmäki R T, Hölsä J. Vacuum-ultraviolet spectroscopy and quantum cutting for  $Gd^{3+}$  in  $LiYF_4$  [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**:13841.

VUV Spectra of  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$ 

SONG Gui-lan<sup>1</sup>, YOU Hong-peng<sup>2</sup>, HONG Guang-yan<sup>2</sup>, GAN Shu-cai<sup>1,2</sup>, KIM Chang-Hong<sup>3</sup>,  
PYUN Chong-Hong<sup>3</sup>, YU Byung-yong<sup>3</sup>, BAE Hyun-Sook<sup>3</sup>, KWON Il-Eok<sup>3</sup>, PARK Cheol-Hee<sup>3</sup>

(1. Changchun University of Science and Technology, Changchun 130026 China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

3. Division of Applied Science, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Seoul 130 - 650, Korea)

## Abstract

Color plasma display panel (PDP) is the most promising flat display for the large area display. Phosphors used in PDP are excited with vacuum-ultraviolet radiation. Naturally, the phosphors are required to have a good quantum efficiency in the region below 200nm. Some silicates have stronger absorption in the VUV region. Therefore, it is important to investigate silicates. On the other hand, oxyorthosilicates have good thermal stability and chemistry stability, and also are good host for luminescent materials under UV excitation. However, optical properties of  $Y_{2-x}Gd_xSiO_5:Eu$  in the VUV range have not been reported up to now.

$Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  were prepared at 1 200°C for two hours with  $NH_4F$  flux by solid-state reaction.  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  are polymorphic and crystallizable in the monoclinic  $X_2$  type with space group  $B2/b$ .

The excitation spectra of  $Y_{1.95}SiO_5:Eu_{0.05}$  monitored at 612nm consists of a broad band at 220 ~ 300nm corresponding to the charge transfer band of Eu, and a number of lines which could be assigned to the  $f-f$  transition of  $Eu^{3+}$  for 300 ~ 540nm, and the strongest excited peak lies at 396nm. The emission spectrum of  $Y_{1.95-x}SiO_5:Eu_{0.05}$  phosphors excited under 396nm irradiation consists of four groups of emis-

sion lines in the rang of 560~720nm. The maximum emission peak is located at 612nm. One luminescence line at 580nm, three lines at 590~596nm, five lines at 610~630nm and three lines at 685~705nm are assigned to the transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , respectively.

When a  $x$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6$ ) mol fraction of gadolinium is incorporated into the host lattice, the location of absorption peaks of  $Eu^{3+}$  shown in VU-vis excitation specturm of  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$  are not changed, but the relative intensities of these peaks decrease with increasing  $Gd^{3+}$  concentration. In the vacuum-ultraviolet region, the new absorption peak near 192nm appears. The intensity of the new peak assigned to the absorption of  $^6G_j$  configuration of  $Gd^{3+}$  increases with increasing  $Gd^{3+}$  concentration until 0.4 mol%, and then, the intensity decreases. The intensity of the host absorption band of the phosphors at 150~185nm is enhanced while the intensity of the charge transfer band of Eu decreases with increasing  $Gd^{3+}$  concentration.

Generally speaking, when a  $x$  mol fraction of gadolinium is incorporated into the host lattice, the luminescent intensity in vacuum-ultraviolet region increases in spite of the decreasing in VU-vis region. That is in favor of enhancing the luminescent intensity of phosphors used in PDP.

**Key words:**  $Y_{1.95-x}Gd_xSiO_5:Eu_{0.05}$ ; VUV spectra; host absorption band