

# Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : Bi<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 荧光材料的光学性质

贾冬冬<sup>1</sup>, 吴伯群<sup>1</sup>, 姜联合<sup>2</sup>, 朱 静<sup>3</sup>

(1. 北京钢铁研究总院, 测试研究所, 北京 100081;

2. 北京化工厂 荧光分厂, 北京 100021;

3. 清华大学 材料科学院, 北京 100084)

**摘要:** Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : Bi<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 是一种复合掺杂复合基质荧光材料。在此给出了 440nm 和 520nm 发射的激发谱, 250nm 到 350nm 的激发的发射谱, 以及 400nm 到 520nm 的荧光衰减谱。紫外光区域的激发谱表明, Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : Bi<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 有两个主要的能量传递体系, 325nm 的复合掺杂中心 Tm<sup>3+</sup> 的 CT 跃迁激发体系, 和 Bi<sup>3+</sup> 的自身激发体系。紫外激发的荧光发射谱的中心发射波长在 453nm 处。在电子和空穴陷阱同时存在时,  $I_t = I_0[(1 + Y_{et})(1 + Y_{ht})]^{-n}$ , 对于 Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : Bi<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 材料  $Y_h = 0.0168$ ,  $Y_e = 0.0001$ ,  $n = 1.1$ 。Tm<sup>3+</sup> 的电子陷阱深度约为 0.5eV, 比复合基质中的正离子空位的空穴陷阱要深。考虑复合基质材料的线性关系, 电子陷阱的深度可表示为  $D_e = \beta_e - \alpha_e$ ; 空穴陷阱的深度可表示为  $D_h = (\beta_{hc} - \alpha_{hx})x + (\beta_{hs} - \alpha_{hx})(1 - x)$ 。

**关键词:** 荧光粉; 复合基质; 复合掺杂

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)01-0043-05

## 1 引 言

由于荧光材料在工业上的广泛应用前景, 对它的研究和开发在近年来不断受到广泛的重视。在荧光材料的开发过程中, 对彩色荧光材料的需求, 使得复杂机制的复合基质材料以它的相对的稳定性而正在受到重视。在荧光材料新的应用领域不断涌现的同时, 控制荧光材料发光色彩的方式也在从单一的三基色混合向多样化发展。复合基质材料在荧光粉的应用领域也在不断发展, 并显示出广阔的前景。

作为众多发光中心的一种, 掺杂过渡金属 Bi<sup>3+</sup> 离子的碱土金属类硫化物(MN, 其中 M = Mg, Ca, Sr, Ba; N = O, S, Se), 以其较为简单的立方结构和明显的晶场效应<sup>[1-2]</sup>, 使得其在复合基质材料的研究领域受到很大重视。同样以 CaS, SrS 为主的碱土金属类硫化物为基质的单基质和复合基质荧光材料在作为薄膜显示材料, 长余辉材料等方面也被广泛地研究和应用<sup>[3-5]</sup>。

在此着重研究 Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : Bi<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 材料的光学性质。由于复合掺杂的材料体系主要用于新的电子或空穴的引入以延长长余辉材料的余辉, 复合基质会引出较为复杂的受激和发射的性质。硫化钙锶为基质的掺杂 Bi<sup>3+</sup> 过渡金属的荧光

粉材料的发射波长的跨度基本上是从 448nm 到 515nm。所以其间色彩可调谐变化的范围为 67nm。

## 2 实验与结果

样品制备方式: Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : Bi<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 是以 CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, 以及 S 按照 0.5 : 1.5 : 2 的摩尔比充分研磨并混合(原料粒度在大约 10 微米)。然后再将 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按一定比例(掺杂浓度 Ca<sup>2+</sup> : Bi<sup>3+</sup> : Tm<sup>3+</sup> = 1 : 1% : 1%) 加入生料后, 经二次充分混合后, 置于炉内, 在 1100 温度空气环境下, 烧结 1 小时。而后在空气中自然冷却制成的。总的反应方程为: 0.9CaCO<sub>3</sub> + 0.1SrCO<sub>3</sub> + 0.005Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.005Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + S → Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : 0.01Bi<sup>3+</sup>, 0.01Tm<sup>3+</sup> + CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>。

单 Bi<sup>3+</sup> 掺杂的 Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : Bi<sup>3+</sup> 样品的反应方程为: 0.9CaCO<sub>3</sub> + 0.1SrCO<sub>3</sub> + 0.005Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + S → Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : 0.01Bi<sup>3+</sup> + CO<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>。

我们使用 SPEX FluoroMAX2 荧光光谱仪测量了 Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : Bi<sup>3+</sup> 和 Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : Bi<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 样品的荧光发射光谱(如图 1)。还测量了 Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S : Bi<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 样品在单色紫外光激发下的发射谱。谱中的两条谱线分别表示样品在 270nm 和 350nm 处激发的荧光发射谱(如图 3)。

收稿日期: 1999-04-10; 修订日期: 1999-8-23

基金项目: 国家自然科学基金重大基金资助项目(批准号 69896260)

作者简介: 贾冬冬(1968-), 男, 山东日照人, 获博士学位, 主要从事材料物理研究。

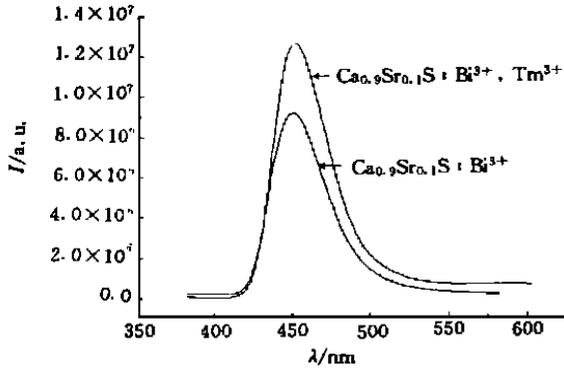


图 1  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$  的荧光发射谱

Fig. 1 Emission spectra of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$ .  $\lambda_{\text{ex}} = 300\text{nm}$

在此之后, 我们测量了  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  样品的荧光在紫外光区域的激发光谱(图 2)。图 2(a) 的激发谱中的两条曲线分别是在 440 和 520nm 发射处测得的激发谱线。图 2(b) 为  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$  样品在发射极大值 450nm 处的激发谱。图 2(c) 为  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  样品在发射极大值 450nm 处的激发谱。

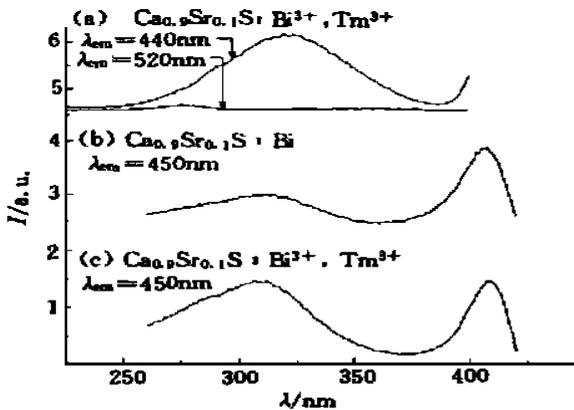


图 2 (a)  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  的激发谱, 测量波长分别在 440nm (峰值位置 325nm), 520nm (峰值位置 275nm); (b)  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$  的激发谱, 测量波长在 450nm; (c)  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  的激发谱, 测量波长在 450nm

Fig. 2 (a) Excitation spectra of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$   $\lambda_{\text{em}} = 440\text{nm}$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 520\text{nm}$ . (b) Excitation spectra of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 450\text{nm}$ . (c) Excitation spectra of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$   $\lambda_{\text{em}} = 450\text{nm}$ .

我们还测量了  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  样品在 300nm 紫外光激发下的荧光衰减谱(如图 5)。谱中的三条衰减谱线分别为 440nm, 480nm 以及 520nm 发射位置的荧光衰减谱。

### 3 讨 论

由于受晶场的影响, 过渡金属离子  $\text{Bi}^{3+}$  的发射很强烈地依赖于基质。从国内外的相关文献中, 可以发现依照不同的基质, 其峰值出现在从 462nm 到 296nm 的范围内<sup>[6]</sup>。 $\text{Bi}^{3+}$  由  $^1\text{S}_0 - ^3\text{P}_1$  激发, 在低温下有  $^3\text{P}_0 - ^1\text{S}_0$  的发射跃迁, 高温(室温)下有  $^3\text{P}_1 - ^1\text{S}_0$  的跃迁发射。

在我们测量的发射谱中,  $\text{Bi}^{3+}$  离子的跃迁是来源于  $^3\text{P}_1 - ^1\text{S}_0$  的跃迁<sup>[7]</sup>。比较图 1 中掺杂和不掺杂  $\text{Tm}^{3+}$  的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$  的两种样品的荧光发射谱, 可以发现比较明显的发射强度变化。我们认为, 这一强度的差别明显来源于  $\text{Tm}^{3+}$  吸收和电子陷阱的作用。对  $\text{Tm}^{3+}$  离子作用的具体的讨论, 请参看下面对激发谱的讨论和分析。

从图 3 的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  样品的发射谱中, 我们发现对应于两个激发结构(270nm 和 350nm 激发)。270nm 激发下的发射峰主要对应于 275nm 吸收和能量传递, 其强度与  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  的 325nm (350nm 激发) 激发相比较, 能量传递到  $\text{Bi}^{3+}$  发射跃迁的  $^3\text{P}_1$  能级要弱很多, 只相当于后者的 1/5。所以,  $\text{Bi}^{3+}$  离子  $^3\text{P}_2$  到  $^3\text{P}_1$  的能量弛豫以及  $\text{Tm}^{3+}$  的电子陷阱效应具有很强的“针对性”。与之相对应的是 275nm 的  $^1\text{P}_1$  到  $^3\text{P}_1$  的能量弛豫则要弱一些, 比较“迟钝”。

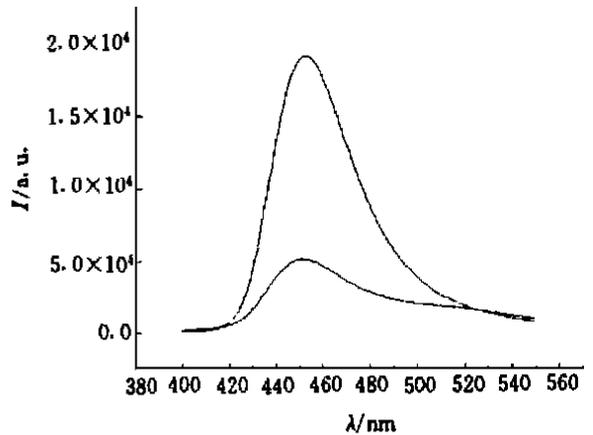


图 3 (a)  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  的发射谱, 激发波长分别为 270nm (弱发射峰), 350nm (强发射峰)

Fig. 3 Emission spectra of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 270\text{nm}$  (weak emission) and  $\lambda_{\text{ex}} = 350\text{nm}$  (strong emission).

从图 2(b) 和图 2(c) 的激发谱中, 我们发现 408nm 的激发峰, 它对应的跃迁是  $\text{Bi}^{3+}$  离子的  $^1\text{S}_0$  到  $^3\text{P}_1$  的跃迁。比较图 2(b) 和图 2(c), 我们

还可以看到激发谱在 320nm 附近的激发相对强度的变化。这一变化可以看出  $\text{Tm}^{3+}$  的掺杂在 320nm 附近有针对于  $\text{Tm}^{3+}$  的跃迁吸收。一般, 三价稀土离子都有产生 CT 跃迁 (Charge Transfer) 还原到两价的跃迁趋势<sup>[8]</sup>, 所以这里把 325nm 激发峰中的  $\text{Tm}^{3+}$  的贡献, 判定为  $\text{Tm}^{3+}$  的 CT 跃迁。

从图 2(a) 的激发谱中, 发现  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S} \text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  在发射峰值附近 440nm 时, 激发谱强度的最大值位置在 325nm。当测量位置偏离到 520nm 时, 激发谱的峰值位置则出现在 275nm 的位置。这说明 325nm 的峰值处, 除  $\text{Tm}^{3+}$  外还有两个不同的激发能级结构。其中 275nm 处的激发峰判定为  $\text{Bi}^{3+}$  离子的  $^1\text{S}_0$  到  $^1\text{P}_1$  的跃迁吸收。所以, 325nm 激发峰是由三个跃迁组成。它们是  $\text{Bi}^{3+}$  的  $^1\text{S}_0$  到  $^1\text{P}_1$ 、 $^3\text{P}_2$  的跃迁和  $\text{Tm}^{3+}$  的 CT 跃迁。由于 CaS 和 SrS 的禁带宽度为 4.434eV 和 4.32eV,  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S}$  的复合基质的禁带宽度在 4.434eV 到 4.30eV 之间。所以可以判断 325nm 中的激发峰值为  $\text{Tm}^{3+}$  复合掺杂电子陷阱能级, 其能级距复合基质导带底的距离(能级深度  $D_e$ ) 为 0.5eV 至 0.6eV 之间。具体与复合掺杂后的基质禁带宽度有关。在激发谱中没有出现价带跃迁的平台, 所以, 我们认为复合基质的带间跃迁或者很弱, 或者带间跃迁到导带的电子弛豫到  $\text{Bi}^{3+}$  的  $^3\text{P}_1$  发射激发态的几率很小。此外, 由于  $^3\text{P}_0$  到  $^1\text{S}_0$  的跃迁是严格禁戒的跃迁, 发生几率很小, 所以, 实验中没有观测到。  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S} \text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  样品的荧光系统的能级结构和相应的跃迁如图 4 所示。

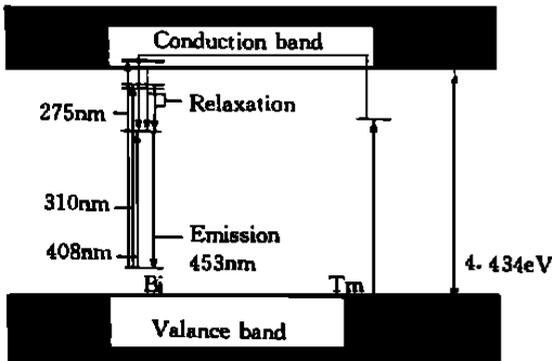


图 4  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S} \text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  系统的能级结构和跃迁  
Fig.4 Energy structure and transitions of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S} \text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ .

从图 5 的  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S} \text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  的衰减谱中可以看到, 离中心波长近的位置的荧光衰减要

慢。其主要对应于  $\text{Tm}^{3+}$  电子陷阱余辉效应。而远离中心波长的 520nm 处的荧光衰减主要反映了价带的空穴陷阱效应。以荧光衰减速度相比较, 速度比电子陷阱和空穴陷阱复合作用的 440nm 大约加快了 6~7 倍。从此现象判断, 空穴陷阱相对于电子陷阱来讲比较浅。

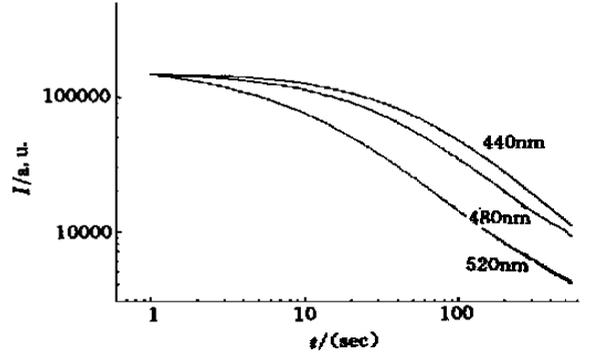


图 5  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S} \text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  的余辉衰减谱, 测量波长分别在 440, 480 和 520nm

Fig.5 Afterglow decay curves of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S} \text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  measured at 440, 480 and 520nm.

$\text{Tm}^{3+}$  离子掺杂的目的是加入电子陷阱机制(对应于 325nm 的 CT 跃迁)。类硫化物的单掺杂  $\text{Bi}^{3+}$  离子的余辉机理是由于  $\text{Bi}^{3+}$  离子与基质二价正离子替换时, 因电荷补偿作用产生的正离子空位作为电子激发后的空穴陷阱(对应于激发谱中, 电子激发至激发态后的滞留空穴陷阱)。复合掺杂对电子陷阱  $\text{Tm}^{3+}$  的引入主要是延长余辉时间。由于电子陷阱的阱深亦受到复合掺杂的影响, 电子陷阱阱深  $D_e$  对于  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  基质的变化为  $D_e = [0.5\text{eV}, 0.6\text{eV}]$ ,  $x = [1, 0]$ 。由于 CaS 和 SrS 均为立方结构, 且复合方式是相互替代位置, 则其禁带宽度基本只与其结构有关。如果复合基质为理想均匀基质, 则阱深  $D_e$  和复合比  $x$  应满足线性关系:

$$D_e = \beta_e - \alpha x$$

对于本材料  $\beta_e = 0.5\text{eV}$ , 为电子陷阱能级距导带( $x = 0$ ) 的距离, 一般稀土 4f 电子能级受晶场效应较小, 所以与  $x$  值的线性关系忽略不计。而  $\alpha = 0.1\text{eV}$  为复合基质导带变化线性参数。

对于基质的正离子空位的空穴陷阱则应分为两部分,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  空位, 且空穴陷阱平均阱深  $D_h$  与  $x$  值存有对应的下列关系:

$$D_h = D_{hc}x + D_{hs}(1 - x)$$

其中  $D_{hc} = \beta_{hc} - \alpha_h x$  和  $D_{hs} = \beta_{hs} - \alpha_h x$  分别为对应于  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  空位的空穴陷阱阱深。 $\alpha_h$  对应于价带线性参数,  $\beta_{hc}$  和  $\beta_{hs}$  分别为  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  的空

穴能级距价带的( $x = 0$ )的距离。从CaS到SrS的禁带宽度变化为0.11eV,所以存在较深陷阱的材料荧光衰减时间影响不大。而空穴陷阱对应于基质空位也不受复合的影响。

假设电子受热激活之后,返回陷阱和发生辐射的几率相当。那么单一电子陷阱对荧光衰减的影响为<sup>[8-10]</sup>

$$I_t = I_0(1 + \gamma_e t)^{-n}$$

其中 $\gamma_e = N_e / a_e n_0$ ,  $N_e$ 为电子陷阱浓度,  $n_0$ 为激发后 $t = 0$ 时刻陷阱中的滞留电子数。而 $a_e = s_e e^{-D_e/kT}$ 是电子跃出陷阱的几率,  $s_e$ 是频率因子。类似的加入对空穴陷阱的影响的考虑则有

$$I_t = I_0[(1 + \gamma_e t) + (1 + \gamma_h t)]^{-n}$$

其中 $\gamma_e = N_e / a_e n_0$ ,  $\gamma_h = N_h / a_h p_0$ ,  $n_0$ 和 $p_0$ 分别为电子和空穴陷阱中的电子和空穴的起始数量,  $a_h = s_h e^{-D_h/kT}$ 是空穴降到价带的几率,  $N_h$ 为空穴陷阱浓度。图6是对440nm处的荧光衰减谱的拟合谱。拟合结果为 $\gamma_h = 0.0168$ ,  $\gamma_e = 0.0001$ 而 $n = 1.1$ 。Tm<sup>3+</sup>在CaS基质中,存在有自身相应的激发跃迁和发射,但是在存在Bi<sup>3+</sup>的发光中心的情况下,Tm<sup>3+</sup>的发射相比要弱很多。

## 4 结 论

(1) Tm<sup>3+</sup>的复合掺杂是在复合基质中加入了较强的吸收中心。它使Bi<sup>3+</sup>离子的荧光发射得到加强,使荧光的亮度得到提高。

Tm<sup>3+</sup>还作为电子陷阱,其陷阱深度大约为0.5eV。复合基质中的正离子空位引起的空穴陷阱深度要比电子陷阱的深度浅。电子陷阱由于稀

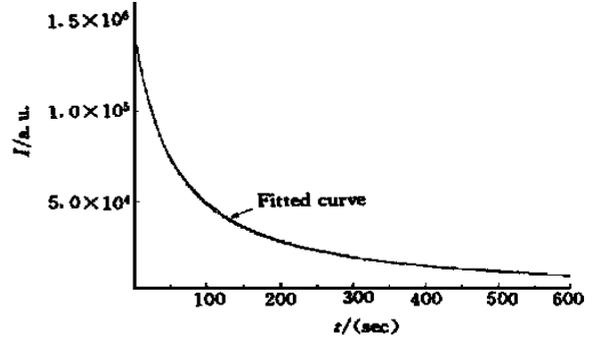


图6 Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S:Bi<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>的余辉衰减谱以及拟合谱,测量波长为440nm

Fig. 6 Afterglow decay curves of Ca<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>S:Bi<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> measured at 440nm. Fitting results are  $\gamma_h = 0.0168$ ,  $\gamma_e = 0.0001$ ,  $n = 1.1$ .

土离子能级受晶场效应影响较弱,所以一般可以不考虑电子陷阱的位置虽随复合比的变化而产生的移动。所以,电子陷阱的深度可表示为

$D_e = \beta_e - \alpha_e x$ ;而在复合基质中的空穴陷阱深度,基本应随复合基质的禁带宽度呈线性变化。因而,空穴陷阱的平均深度为

$$D_h = (\beta_{hc} - \alpha_h x)x + (\beta_{hs} - \alpha_h x)(1 - x)。$$

(2) 复合基质中的复合掺杂的荧光衰减是电子陷阱和空穴陷阱两者作用的总和。这一复合陷阱的衰减机制表示为  $I_t = I_0[(1 + \gamma_e t)(1 + \gamma_h t)]^{-n}$ 。对于这里讨论的材料 $\gamma_h = 0.0168$ ,  $\gamma_e = 0.0001$ ,  $n = 1.1$ 。

致谢 特别感谢美国 Chromonix 公司的赞助,以及佐治亚大学的 M. Yen 教授和波多黎各大学的 W. Jia 教授在实验和讨论中的帮助。

## 参 考 文 献

- [1] Jia Dongdong, Jiang Lianhe, Liu Yulong, *et al.* A study on Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>S:Bi, Tm, Cu and CaS:Eu long persistence materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1998, **4**: 312 (in Chinese).
- [2] Jia Dongdong, Jiang Lianhe, Zhu Jing. Morphology of CaS:Eu<sup>3+</sup>, CaS:Bi<sup>3+</sup> fluorescent materials [J]. *Chin. J. Rare Earth*, 1998, **16**: 1006 (in Chinese).
- [3] Ted. A. O'Brien, Philip D. Rack, Paul H. Holloway, *et al.* Crystal field and molecular orbital calculation of the optical transitions in Ce doped alkaline earth sulfide (MgS, CaS, SrS and BaS) phosphors [J]. *J. Lumin.*, 1998, **78**: 245-257.
- [4] Poelman D, Vercaemst R, Van Meirhaeghe R L, *et al.* The influence of Se- $\tau$ coevaporation on the emission spectra of CaS:Eu and SrS:Ce thin film electroluminescent devices [J]. *J. Lumin.*, 1995, **65**: 7-10.
- [5] Huttli B, Troppenz U, Velthaus K O, *et al.* Luminescence properties of SrS:Ce<sup>3+</sup> [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78** (12): 7282.
- [6] Wolfert A, Oomen E W J L, Blasse G, Host lattice dependence of the Bi<sup>3+</sup> luminescence in orthoborates LnBO<sub>3</sub> (with Ln = Sc, Y, La, Gd or Lu) [J]. *J. of Solid State Chem.*, 1985, **59**: 280-290.
- [7] Ilmer M, Grabmaier B C, Blasse G. Luminescence of Bi<sup>3+</sup> in Gallate Garnets [J]. *Chem. Mater*, 1994, **6**: 204-206.
- [8] Henderson B, Imbusch G F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* [M], Oxford: Clarendon Press, 1989.

- [ 9 ] Yen W M, Shionoya S ( Chair Editor). Phosphor Handbook Boca Raton [ M ], Boston, London, New York, Wangshington D. C., CRC Press 1999 (English Version).
- [ 10 ] Curie D. Luminescence in Crystal [ M ], London: Metheuen & CO LTD; New York: John Wiley & Sons INC, 1963.

## Luminescent Properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ Phosphor

JIA Dong-dong<sup>1</sup>, WU Bo-qun<sup>1</sup>, JIANG Lian-he<sup>2</sup>, ZHU Jing<sup>1</sup>

(1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

2. Beijing Chemical Work, Beijing 100021, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

### Abstract

$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  is a kind of codoped host mixing material. In this work, excitation spectra monitored at different wavelength from 440nm to 520nm, also emission spectra excited at different wavelength from 250nm to 350nm were obtained. Decay curves of the afterglow were measured at different emission position from 440nm to 520nm. UV excitation spectra showed that  $\text{Tm}^{3+}$ 's contribution to the  $\text{Bi}^{3+}$  ion's  $^3\text{P}_1$  to  $^1\text{S}_0$  emission (at 453nm) came from 325nm of charge transfer transition. The  $\text{Tm}^{3+}$  also acted as an electron-trapping center with its trap depth about 0.5eV. The decay kinetics of afterglow of the materials having both electron and hole-trapping centers may be described as  $I_t = I_0[(1 + \mathcal{Y}_{et})(1 + \mathcal{Y}_{ht})]^{-n}$ . In the case of  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{S Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ,  $\mathcal{Y}_h = 0.0168$ ,  $\mathcal{Y}_e = 0.0001$ ,  $n = 1.1$ . Considering the linear relationship of the host mixing materials, the depth of the electron-traps and the hole-traps can be written as  $D_e = \beta_e - \alpha_e x$  and  $D_h = (\beta_{hc} - \alpha_{hc} x) x + (\beta_{hs} - \alpha_{hs} x)(1 - x)$ .

**Key words:** luminescent powder; host mixed; codoping