

文章编号: 1000-7032(2009)05-0601-05

YTaO₄:Eu,Gd 的合成及其发光

胡 冰^{1,2}, 洪广言^{1*}, 甘树才², 孔 丽²

(1. 中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

2. 吉林大学 化学学院, 吉林 长春 130026)

摘要: 采用高温固相反应合成了 Y_{1-x-y}Eu_xGd_yTaO₄ 荧光体, 经过 XRD 证明产物为纯相的 *M'* 型 YTaO₄ 结构。通过对样品的光谱测试表明, TaO₄³⁻ 将吸收的能量传递给 Eu³⁺, 起着一定的敏化作用。掺入少量 Gd³⁺ 对 YTaO₄:Eu 的发光有一定的增强作用。用 147 nm 的真空紫外光激发样品时, 样品具有较强的荧光发射, 其主发射峰位于 612 nm, 具有较好的色纯度。

关键词: 钽酸钪; 稀土; 真空紫外; 发光

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

稀土正钽酸盐有三种结构^[1,2]: (1) *I41/a* 型; (2) *I2* 或 *M* 型; (3) *P2/a* 或 *M'* 型。1970 年 Blasse 等研究了 *M* 型结构的钽酸盐 YTaO₄ 以及 Nb⁵⁺、Eu³⁺、Tb³⁺、Bi³⁺ 等离子激活的钽酸盐在紫外光激发下的发光性能^[3] 和 YTaO₄ 的振动光谱^[4], 提出在发光过程中存在基质和激活离子之间的能量传递。Brixner 等详细地研究了 *M'* 型稀土正钽酸盐的发光性质, 并对 X 射线激发下 Tb³⁺、Eu³⁺ 激活的 YTaO₄、GdTaO₄ 的发光进行了深入的研究^[5]。1993 年 Schipper 等报道了掺杂的 *M'* 型 YTaO₄ 的发光和 X 射线存储性能^[6]。研究表明, *M'* 型 YTaO₄ 是比 *M* 型更为有效的发光基质。顾镇南等研究表明 *M'* 型 YTaO₄:Eu³⁺ 是一种能将 X 射线转变为红光的高效发光材料。在发光过程中存在着 TaO₄³⁻ 到 Eu³⁺ 的能量传递^[7], 以及在 YTaO₄:Eu,Gd 体系中紫外光激发下 Gd³⁺ 离子在发光过程中可作为能量传递的中介存在于 TaO₄³⁻ 到 Eu³⁺ 的能量传递中, 并导致 Eu³⁺ 的发射强度减弱^[8]。

由于 YTaO₄ 的化学稳定性好、耐辐射、对 X 射线吸收强, 是一种优良的 X 射线发光材料基质, 掺 Eu³⁺ 的钽酸钪的发射主峰位于 612 nm, 具有较好的

色纯度, 也有望成为一种用于 PDP 的真空紫外激发的发光材料^[9]。本文采用高温固相法合成了 Gd、Eu 掺杂的 *M'* 型 YTaO₄, 测定了他们的激发光谱、发射光谱和真空紫外光谱, 认为 YTaO₄:Gd,Eu 是一种有潜力的真空紫外发光材料。

2 实 验

YTaO₄:Eu,Gd 采用高温固相反应法合成。按所需化学计量比称取一定量的 Ta₂O₅ (纯度为 99.999%)、Y₂O₃ (99.99%)、Gd₂O₃ (99.99%) 和 Eu₂O₃ (99.99%), 以及适量的助熔剂 Li₂SO₄ (分析纯), 同置于玛瑙研钵中混匀研细, 放于刚玉坩埚中, 先在 1 250 °C 下加热 4 h, 取出, 冷却后再仔细研磨后装入刚玉坩埚中, 再在 1 250 °C 下加热 4 h, 可得所需样品。样品的结构用日本 Rigaku Dmax-II B 型粉末 X 射线衍射仪 (Cu 靶 K α 1 辐射线, $\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$) 测定, 样品的紫外可见光谱在日本 Hitachi F-4500 荧光分光光度计上测定, 样品的真空紫外发射光谱由自制的 PDP 用荧光粉测试系统测定 (激发波长为 147 nm)。

3 结果与讨论

3.1 纯相 YTaO₄ 的合成

正钽酸钪有三种结构, 其中 *M'* 型 YTaO₄ 有优

收稿日期: 2009-01-25; 修订日期: 2009-06-24

基金项目: 国家自然科学基金面上基金 (20871083, 50473002) 资助项目

作者简介: 胡冰 (1983 -), 男, 吉林省吉林市人, 在读博士研究生, 主要从事稀土发光材料制备的研究。

E-mail: hu_bing0@163.com

*: 通讯联系人; E-mail: gyhong@ciac.jl.cn, Tel: (0431)85262042

异的发光性能。通常合成纯相的 M' 型 $YTaO_4$ 需要较长的反应时间和较为苛刻的实验条件。通过对起始反应物的配比、反应温度、助熔剂的加入量、反应时间、反应方式等各种条件试验,确定合成纯相的 M' 型 $YTaO_4$ 的条件:固定 $Ta_2O_3:Y_2O_3$ 为 1:1,反应温度为 1 250 °C,反应时间为 4 h,助溶剂加入量为初始反应物总重量的 1%,合成采用二次灼烧,第一次灼烧后取出样品,并将反应物研磨后再在 1 250 °C 反应 4 h,反应产物趁热取出,得到样品。其 XRD 图谱示于图 1。图 1 的结果与 JCPDS(24-1425) 卡片相符,表明得到纯相的 M' 型 $YTaO_4$ 。掺杂少量的 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 取代 Y^{3+} 对其结构没有影响。

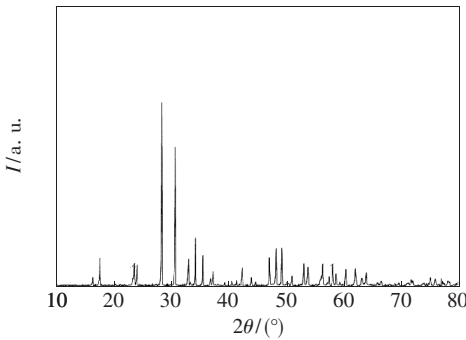


图 1 M' 型 $YTaO_4$ 的 XRD

Fig. 1 XRD pattern of M' - $YTaO_4$

3.2 光谱分析

3.2.1 $YTaO_4$ 的光谱

图 2 列出 $YTaO_4$ 的激发光谱和发射光谱。从图 2 中可知, M' 型 $YTaO_4$ 的激发与发射光谱均为宽带,最强的激发峰位于 230 nm,其半峰全宽 60 nm;发射峰位于 365 nm,半峰全宽 70 nm,与文献报道一致,可以归属于 $YTaO_4$ 中 TaO_4^{3-} 的电荷迁移态跃迁。该光谱图与在某些阴离子基团如

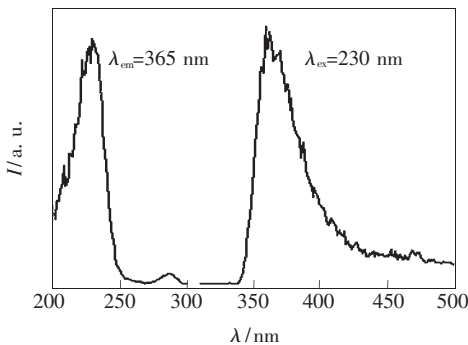


图 2 $YTaO_4$ 的激发和发射光谱

Fig. 2 Excitation and emission spectra of $YTaO_4$

YVO_4 中的 VO_4^{3-} 的吸收和发射相似,因此,也有可能真空紫外区有较好的吸收。

3.2.2 $YTaO_4:Eu$ 的光谱

在 $YTaO_4$ 中掺杂 Eu^{3+} , Eu^{3+} 将部分取代 Y^{3+} ,处于 C_2 对称性格位。实验合成了一系列的 $Y_{1-x}Eu_xTaO_4$ ($x = 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20$),测定了样品的相对发光强度,结果如图 3 所示。

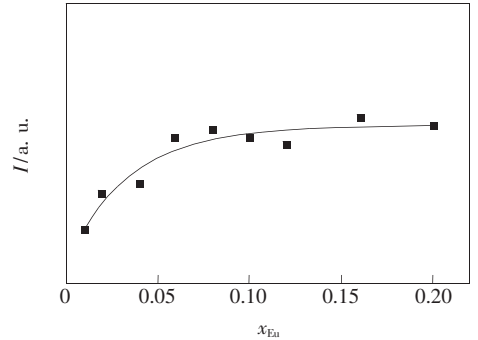


图 3 $Y_{1-x}Eu_xTaO_4$ 的发光强度随 Eu 浓度的变化

Fig. 3 The emission intensity of $Y_{1-x}Eu_xTaO_4$ with different Eu concentration

从图 3 可知,当 $x < 0.06$ 时,样品的发光强度随着 x 的增加而增加;而当 $x > 0.08$ 时,样品的发光强度随 x 的增加而趋于饱和,这表明当 $x > 0.08$ 发生了 Eu^{3+} 的浓度猝灭。其最佳掺杂浓度为 $x = 0.06$,即 $Y_{0.94}Eu_{0.06}TaO_4$ 。图 4 给出了该样品的激发和发射光谱。

从图 4 可见,在激发光谱中 200 ~ 275 nm 之间呈现一个强的宽带,文献[8]通过曲线拟合证实,在 $YTaO_4:Eu^{3+}$ 中 Eu^{3+} 离子的 612 nm 发射 ($^5D_0-^7F_2$ 跃迁)的激发带主要由两个激发带叠加而成,分别是 TaO_4^{3-} 电荷迁移带和 Eu^{3+} 的电荷迁

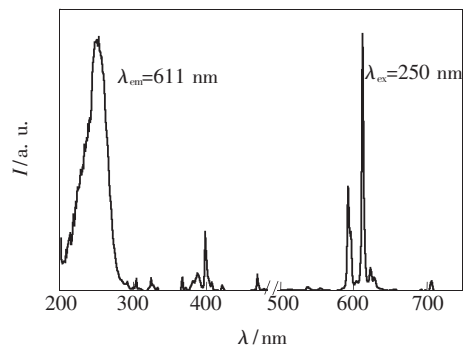


图 4 $Y_{0.94}Eu_{0.06}TaO_4$ 的激发和发射光谱

Fig. 4 Excitation and emission spectra of $YTaO_4:Eu^{3+}$

移带,这表明 TaO₄³⁻ 对 Eu³⁺ 的 612 nm 发射具有一定的能量传递作用。在图 4 的激发光谱中还在 300 ~ 420 nm 之间观察到一组锐谱线,这是 Eu³⁺ 的 f-f 跃迁的特征吸收。

用 250 nm 激发 Y_{0.94}Eu_{0.06}TaO₄ 时,分别在 585,612,655,710 nm 处呈现 Eu³⁺ 的特征发射,分别归属于⁵D₀-⁷F₁、⁵D₀-⁷F₂、⁵D₀-⁷F₃ 和⁵D₀-⁷F₄ 跃迁,其中 612 nm 附近的⁵D₀-⁷F₂ 跃迁最强,反映出 Eu³⁺ 占据 Y 的位置,处于无反演对称性的格位。由于受到晶场的影响,可以观察到⁵D₀-⁷F₁ 分裂成两条谱线,⁵D₀-⁷F₂ 分裂成两条谱线,⁵D₀-⁷F₄ 分裂成三条谱线。

3.2.3 YTaO₄:Gd, Eu

固定 Eu 的掺杂量为 0.06 的条件下合成一系列不同 Gd 掺杂浓度的 Y_{0.94-y}Gd_yEu_{0.06}TaO₄ (y = 0.04, 0.10, 0.16, 0.22, 0.30) 样品。测定所合成样品的相对亮度,其结果示于图 5。由图 5 可见,当 y 从 0 ~ 0.10 时,体系的相对亮度稍有增加,而当 y > 0.10 时趋于平稳。此结果表明,掺入少量 Gd³⁺ 对 YTaO₄:Eu 的发光有一定的增强作用。

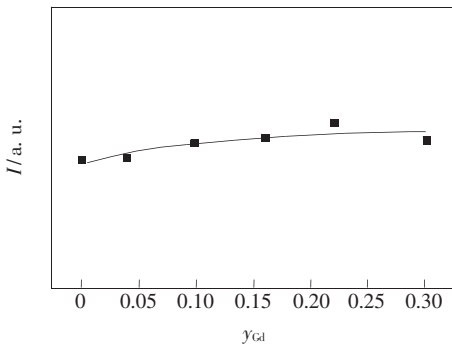


图 5 Y_{0.94-y}Gd_yEu_{0.06}TaO₄ 的发光强度随 Gd 浓度的变化
Fig. 5 The emission intensity of Y_{0.94-y}Gd_yEu_{0.06}TaO₄ with different Gd concentration

图 6 示出 Y_{0.84}Gd_{0.10}Eu_{0.06}TaO₄ 的光谱:其光谱与图 4 相似,其激发光谱在 200 ~ 275 nm 之间呈宽带,由 TaO₄³⁻ 的电荷迁移态和 Eu³⁺ 的电荷迁移态吸收叠加组成。在 300 ~ 420 nm 之间观察到 Eu³⁺ 的 f-f 跃迁的特征线吸收。

用 250 nm 激发 Y_{0.84-y}Gd_{0.10}Eu_{0.06}TaO₄ 时分别在 585,611,655,710 nm 处出现 Eu³⁺ 的跃迁的特征发射,分别归属于⁵D₀-⁷F₁、⁵D₀-⁷F₂、⁵D₀-⁷F₃ 和⁵D₀-⁷F₄ 跃迁,其中 612 nm 处峰最强,反映出 Eu³⁺ 仍主要占据无反演对称性的格位。

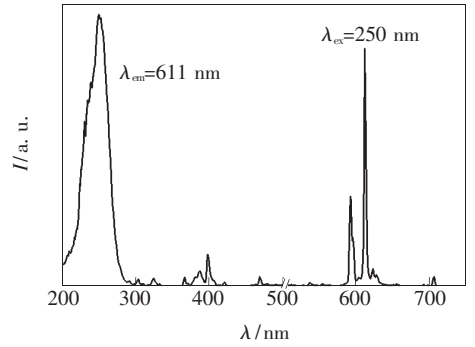


图 6 Y_{0.84}Gd_{0.10}Eu_{0.06}TaO₄ 的光谱
Fig. 6 Emission and excitation spectra of Y_{0.84}Gd_{0.10}Eu_{0.06}TaO₄

3.2.4 YTaO₄:Gd, Eu 的真空紫外光谱

图 7 示出真空紫外激发 (147 nm) 的 Y_{0.94}Eu_{0.06}TaO₄ 发射光谱,其主要发射峰位于 612 nm; 色坐标 x = 0.650, y = 0.350。其色纯度优于目前 PDP 所使用的 (Y, Gd) BO₃:Eu (Eu³⁺ 的主发射峰位于 593 nm, 色坐标 x = 0.637, y = 0.362)。

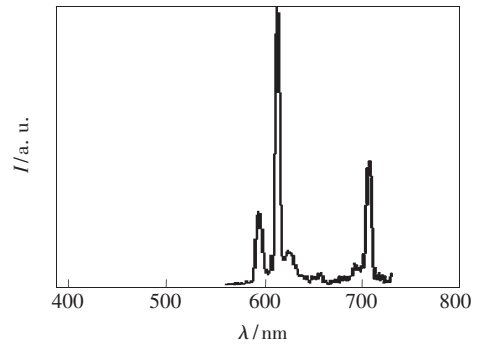


图 7 用 147 nm 激发的 Y_{0.94}Eu_{0.06}TaO₄ 的发射光谱
Fig. 7 Emission spectra of Y_{0.94}Eu_{0.06}TaO₄ under VUV excitation of 147 nm

图 8 给出用 147 nm 激发的 Y_{0.84}Gd_{0.10}Eu_{0.06}TaO₄ 的发射光谱,其光谱结构与图 7 相似,能观察到 Eu³⁺ 的⁵D₀-⁷F₁、⁵D₀-⁷F₂、⁵D₀-⁷F₃ 和⁵D₀-⁷F₄ 的特征发射,其中以 612 nm 的⁵D₀-⁷F₂ 发射最强,其发光的色坐标 x = 0.652, y = 0.348。对比图 8 和图 7 可见, Y_{0.84-y}Gd_{0.10}Eu_{0.06}TaO₄ 的相对亮度与 Y_{0.94}Eu_{0.06}TaO₄ 略高或相同。

掺 Eu 的 M' 型 YTaO₄ 在 147 nm 激发下具有较好的发射,反映出 M' 型正钽酸盐在真空紫外区具有一定的基质吸收,色纯度较好,将有可能成为一种潜在的 PDP 用发光材料。

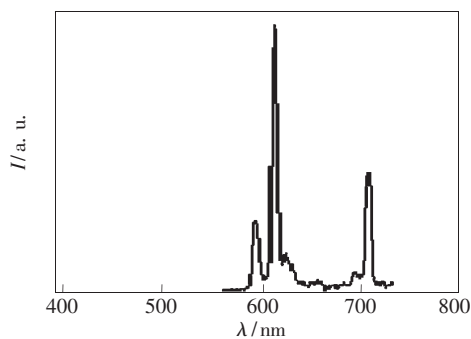


图 8 用 147 nm 激发的 $Y_{0.84}Gd_{0.10}Eu_{0.06}TaO_4$ 的发射光谱

Fig. 8 Emission spectra of $Y_{0.84}Gd_{0.10}Eu_{0.06}TaO_4$ under VUV excitation of 147 nm

4 结 论

采用高温固相反应合成了 $Y_{1-x-y}Eu_xGd_yTaO_4$ 荧光体。XRD 证明产物为纯相的 M' 型 $YTaO_4$ 结构。光谱测试表明, TaO_4^{3-} 将吸收的能量传递给 Eu^{3+} , 起着敏化作用。掺入少量 Gd^{3+} 对 $YTaO_4:Eu$ 的发光有一定的增强作用。用 147 nm 的真空紫外光激发样品时, 样品具有较强的荧光发射, 其主发射峰位于 612 nm, 具有较好的色纯度, 将可能成为一种具有竞争力的 PDP 用发光材料。

参 考 文 献:

- [1] Ferguson R B. The crystallography of synthetic $YTaO_4$ and fused fergusonite [J]. *Canadian Mineral.*, 1957, **6**(1): 72-77.
- [2] Wolten G M. Structure of M' -phase of $YTaO_4$ 3rd fergusonite polymorph [J]. *Acta Cryst.*, 1967, **23**(6):939-944.
- [3] Blasse G, Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure [J]. *J. Lumin.*, 1970, **3**(2):109-131.
- [4] Blasse G. Vibrational-spectra of yttrium niobate and tantalate [J]. *J. Solid State Chem.*, 1973, **7**(2):169-171.
- [5] Brixner L H, Chen H-y. On the structural and luminescent properties of $M/LnTaO_4$ rare earth tantalates [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, **130**(12):2435-2443.
- [6] Schipper W J, Hoogendorp M F, Blasse G. The luminescence and X-ray storage properties of Pr^{3+} and Ce^{3+} in $YNbO_4$ and $M'-YTaO_4$ [J]. *J. Alloys Comps.*, 1993, **202**(1-2):283-287.
- [7] Li Bo, Gu Zhennan, Lin Jianhua, et al. Energy transfer in the luminescence process of $YTaO_4:Gd, Eu$ [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1999, **15**(9):794-798 (in Chinese).
- [8] Li Bo, Gu Zhennan, Dong Yi, et al. The luminescence properties of M type of $YTaO_4:Eu$ [J]. *Chem. Research in Chin. Universities*, 1999, **15**:226-231.
- [9] Hong Guangyan, Zeng Xiaoqing, You Hongpeng, et al. Vacuum ultraviolet spectra of host crystals [J]. *J. Chin. Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2004, **32**(3):233-238 (in Chinese).

Preparation and Luminescence Properties of $YTaO_4:Gd, Eu$

HU Bing^{1,2}, HONG Guang-yan¹, GAN Shu-cai², KONG Li²

(1. State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: Rare earth tantalate is a kind of outstanding host material. Since containing elements with high atomic number, owing high density, strong X-ray absorption, high chemical stability and good radiation persistence, yttrium orthotantalate ($YTaO_4$) was considered as a promising host for both X-ray and VUV phosphors.

$YTaO_4:Gd, Eu$ was synthesized by solid state reaction, and the conditions of reaction were studied in

detail:

The mixture of appropriate amounts of Y_2O_3 (99.99%), Eu_2O_3 (99.99%), Gd_2O_3 (99.99%), Ta_2O_5 (99.999%) and Li_2SO_4 (A. R), the Li_2SO_4 was added 1% as flux, was thoroughly ground and then move to an aluminate crucible. The furnace was heated to and kept at 1 250 °C. The crucible was put into the furnace and fired for 4 h. The crucible was taken out directly from furnace at 1 250 °C. After reground, the mixture was heated again at 1 250 °C for another 4 h. The crucible was then taken out from the furnace at 1 250 °C. The sample of pure M' - YTaO_4 was obtained when the crucible was cooled to room temperature. The XRD result indicated that we got the pure M' type of $\text{YTaO}_4:\text{Gd,Eu}$.

The excitation and emission spectra of YTaO_4 were measured. The excitation band at 230 nm is described to a charge transfer band nature of TaO_4^{3-} group. The emission band of YTaO_4 situated at 365 nm.

The main emission peak of $\text{YTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ is at 611 nm and the excitation band of $\text{YTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ is at about 250 nm. The excitation band at 250 nm was attributed to the result of the overlap of two charge transfer bands within Eu-O and Ta-O. This overlap makes the UV absorption of the phosphor enhanced. The quenching concentration of $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TaO}_4$ luminescence is at about $x = 0.06$.

For the spectra of $\text{Y}_{0.94-y}\text{Gd}_y\text{Eu}_{0.06}\text{TaO}_4$, the doping of Gd^{3+} ion into $\text{YTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ did not change the energy position of Eu^{3+} luminescence, but enhanced the emission intensity of phosphors. The best doping concentration of y is about 0.1.

For the emission spectra of $\text{Y}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{TaO}_4$ and $\text{Y}_{0.84}\text{Gd}_{0.10}\text{Eu}_{0.06}\text{TaO}_4$ under VUV excitation, the main emission peaks of the two phosphors are the same at 612 nm. The chromaticity coordinates are $x = 0.652$, $y = 0.348$.

The luminescent properties of the samples were studied on the VUV excitation spectra and emission spectra. It was concluded that $\text{Y}_{0.84}\text{Gd}_{0.10}\text{Eu}_{0.06}\text{TaO}_4$ gets good luminescent effect, and the energy transfer between TaO_4^{3-} and Eu^{3+} , Eu^{3+} and Gd^{3+} occurs.

Key words: luminescence; YTaO_4 ; rare earth; vacuum ultraviolet(VUV)

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A