



Er³⁺, Ho³⁺和 Tm³⁺在硫氧化钆中的余辉发光

刘应亮* 宋春燕 张静娴 袁定胜 黄浪欢 容建华 张俊文

(暨南大学化学系, 广州 510632)

关键词: 长余辉; 硫氧化钆; 铒离子; 钬离子; 铥离子

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0905-05

Afterglow Emission of Er³⁺, Ho³⁺ and Tm³⁺ in Gadolinium Oxysulfide

LIU Ying-Liang* SONG Chun-Yan ZHANG Jing-Xian YUAN Ding-Sheng

HUANG Lang-Huan RONG Jian-Hua ZHANG Jun-Wen

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: The new Er³⁺, Ho³⁺ and Tm³⁺ doped gadolinium oxysulfide phosphors with the long afterglow emission were synthesized by solid-state reaction method. The synthesized phosphors were characterized by X-ray diffraction. The excitation and photoluminescence spectra, afterglow spectra and afterglow decay curve were examined by fluorescence spectroscopy. The afterglow spectra of Gd₂O₂S:Er³⁺, Mg, Ti showed typical transitions of Er³⁺ at 528 (²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}), 548 (⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) and 669 nm (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}). In the afterglow spectra of Gd₂O₂S:Ho³⁺, Mg, Ti, typical transitions of Ho³⁺ at 546 nm (⁵S₂ → ⁵I₈), 651 and 661 nm (⁵F₅ → ⁵I₈) were observed. In Gd₂O₂S:Tm³⁺, Mg, Ti, the afterglow emission at 800 nm (¹G₄ → ³H₅) of Tm³⁺ was seen. The mechanism and model of afterglow energy transfer were proposed.

Key words: long afterglow; gadolinium oxysulfide; erbium ion; holmium ion; thulium ion

非放射性长余辉磷光粉作为美化和清洁光源在发光陶瓷、交通安全标志、紧急突发事件的照明设施、工艺美术涂料等众多领域得到越来越广泛的应用,引起人们的重视。到目前为止,文献报道的稀土长余辉磷光体的激活离子主要有铕离子(Eu³⁺和Eu²⁺)^[1-4]、三价铈离子(Ce³⁺)^[5]、三价铽离子(Tb³⁺)^[6]、三价镨离子(Pr³⁺)^[7]、三价钐离子(Sm³⁺)^[8]。Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺等稀土离子作为红外上转换发光材料的激活离子^[9-12],而关于它们的长余辉发光的报道极少。最近,雷炳富等在Tm³⁺离子^[13]激活的硫氧化钆体系中发现了长余辉发光。在此,我们通过高温固相法合成了Er³⁺, Ho³⁺

和Tm³⁺掺杂的硫氧化钆长余辉磷光粉,观察到该体系中迄今未见文献报道的Er³⁺, Ho³⁺和Tm³⁺离子的长余辉发光。

1 实验部分

按质量比 Gd₂O₃(99.99%):S(C.P.):Na₂CO₃(A.R.)=10:3:3 称取原料和助熔剂。按物质的量比 RE³⁺:Gd³⁺=0.02 (RE=Er, Ho 和 Tm) 分别称取激活剂 RE₂O₃(99.99%), 加入物质的量分数为 5% 的 Mg(OH)₂·4MgCO₃·6H₂O(A.R.)和 1% 的 TiO₂(A.R.)作为添加剂。在玛瑙研钵中充分研混, 装入底部预先放有质量

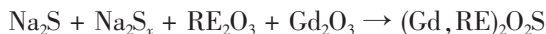
收稿日期:2004-10-25。收修改稿日期:2005-02-07。

国家自然科学基金项目(No.50472077, No.20171018)和广东省自然科学基金项目(No.36706, No.013201)资助。

*通讯联系人。E-mail: tliuyi@jnu.edu.cn

第一作者: 刘应亮, 男, 44岁, 博士, 教授, 博士生导师; 研究方向: 无机稀土功能材料。

10%的升华硫的刚玉坩埚中,压实,将剩余的硫磺均匀地铺撒在混合物上,盖严坩埚口后置于高温炉内,在碳粒还原保护气氛下 1050 °C 灼烧 5 h。固相反应机理如下:



将所得产物用热的 5% 稀盐酸浸泡 1.5 h 后用热的去离子水洗至中性,过滤,烘干,即得白色粉末。

用 MSAL-XRD2 全自动 X 射线粉末衍射仪作物相分析,测试条件为高压稳定电源取 40 kV、20 mA,采样步宽 0.02°,扫描速度为 4°(2 θ)/min,采用 Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射线($\lambda=0.154\,06\text{ nm}$)作为辐射源。XRD 结果表明产物为六方晶系 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 单相,掺杂对晶体结构无明显影响。采用美国 VARIAN 荧光分光光度计分别测定样品的荧光光谱(用 Xe 灯作为激发光源,夹缝宽度分别为 5 nm, 10 nm)、余辉光谱和余辉衰减曲线。使用北京核辐射仪器厂 FJ427A1 热释光剂量仪对样品进行热释光测试,测试前样品在主发射峰 254 nm 的紫外灯照射 5 min。除热释光谱外,所有测试都是在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 光谱性质

图 1(a)为室温下 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{RE}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ (RE=Er, Ho, Tm) 的激发光谱,监控波长分别为 548, 544 和 512 nm。从图 1(a)可以看到,3 个样品的激发光谱在 220~280 nm 左右都有一宽带吸收峰,属于基质本身的吸收。

其中 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的激发光谱主要是由 254 nm 左右的宽带峰和 384, 413, 458, 496 nm 的线状吸收峰组成,前者属于基质本身的吸收,后者属于 Er^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁,其中最强峰位于 384 nm。 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ho}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的激发光谱主要是由 255 nm 左右基质的宽带吸收峰和 368, 425, 464, 493 nm 的四组尖峰组成,这些尖峰属于 Ho^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁吸收,其中最强峰位于 464 nm。 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tm}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的激发光谱主要是 260 nm 左右的宽带吸收峰和 313 nm 较弱的线状峰组成,该线状峰可归属为 Tm^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁吸收。

图 1(b)为室温下 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{RE}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ (RE=Er, Ho, Tm) 的发射光谱,激发波长分别为 384, 464 和 260 nm。其中 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的发射光谱主要是由 413, 528, 548 和 763 nm 的四组线状峰组成,这些发

射峰来自于 Er^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁,可分别归属于 $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁^[10],其最强峰位于 548 nm 处。另外,在 668 nm 左右有一组很弱的发射峰,属于 Er^{3+} 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁发射,在图 2 样品的余辉光谱中该组发射峰很突出。

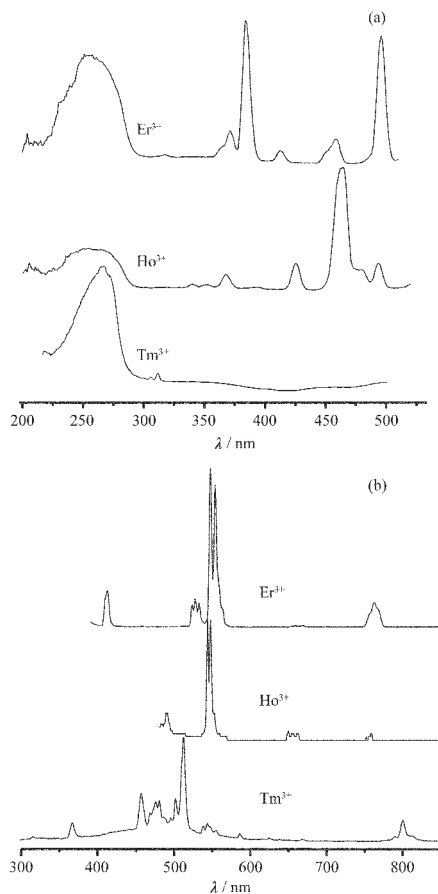


图 1 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{RE}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ (RE=Er, Ho, Tm) 激发(a)和发射(b)光谱

Fig.1 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{RE}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ (RE=Er, Ho, Tm)

由图 1(b)可见, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ho}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的发射光谱主要是由 491, 544, 662 和 759 nm 四组主要的发射峰构成,它们都是 Ho^{3+} 的特征发射峰,分别对应 $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$, $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$, $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ 和 $^5S_2 \rightarrow ^5I_7$ 能级跃迁^[9],其中最强峰位于 544 nm 处,为 Ho^{3+} 的 $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁。 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tm}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的发射光谱主要是由 367, 457, 481, 513, 544, 586 和 799 nm 的七组主要的发射峰构成,它们都是 Tm^{3+} 的特征发射峰,可分别归属于 $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1I_6 \rightarrow ^3F_3$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$, $^3P_2 \rightarrow ^1G_4$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ 能级跃迁^[11-13]。

由发射光谱图可以看到的三个样品的特征发射

峰,均有不同程度的劈裂,这些劈裂是晶体场作用的结果,其发射峰劈裂的程度与Gd₂O₂S晶体场的对称性有关。

2.3 余辉特性

图2为稀土离子Er³⁺,Ho³⁺和Tm³⁺激活的Gd₂O₂S体系经过紫外光激发1 min后的余辉光谱,激发波长分别为381,464和260 nm。

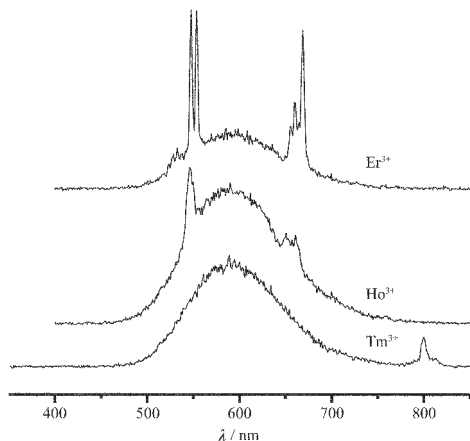


图2 Gd₂O₂S:RE³⁺,Mg,Ti(RE=Er, Ho, Tm)的余辉光谱

Fig.2 Afterglow spectra of Gd₂O₂S:RE³⁺,Mg,Ti(RE=Er, Ho, Tm)

从图2可以看到,其中在Gd₂O₂S:Er³⁺,Mg,Ti余辉光谱中观察到的528(²H_{11/2}→⁴I_{15/2}),548(⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2})和669 nm(⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2})处三组线状发射峰,这些发射峰来源于Er³⁺离子的4f→4f跃迁发射;Gd₂O₂S:Ho³⁺,Mg,Ti的余辉光谱中呈现出Ho³⁺的546 nm(⁵S₂→⁵I₈),651和661 nm(⁵F₅→⁵I₈)两组特征的4f→4f跃迁发射;Gd₂O₂S:Tm³⁺,Mg,Ti余辉光谱中,在800 nm处有一个明显的线状发射峰,属于Tm³⁺的¹G₄→³H₅特征跃迁发射。与发射光谱一样,这些线状余辉发射峰在晶体场的作用下都发生了一定程度的劈裂。值得注意的是,在三个样品的余辉发射光谱中除了呈现出激活离子Ho³⁺,Er³⁺和Tm³⁺的4f→4f跃迁的特征发射峰外,在500~700 nm都有一个强的宽带发射峰与激活离子的发射发生一定的重叠,此宽带发射是基质的发射峰,与掺杂剂TiO₂的加入有关^[4]。由于发射波长的混合,这三种磷光粉都呈现明亮的橙色长余辉发光。

图3为磷光体Gd₂O₂S:RE³⁺,Mg,Ti(RE=Er, Ho, Tm)分别经过381,464和260 nm光激发1min后的余辉衰减曲线。由图3可知,Er³⁺,Ho³⁺和Tm³⁺在Gd₂O₂S体系中余辉的衰减情况类似,都是由一个快衰减和慢衰减过程组成。三种磷光粉都有良好的余

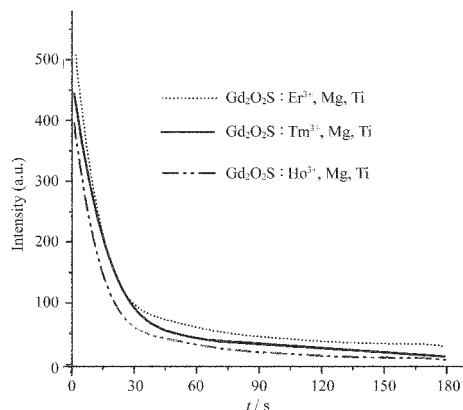


图3 Gd₂O₂S:RE³⁺,Mg,Ti(RE=Er,Tm, Ho)的衰减曲线

Fig.3 Decay curves of Gd₂O₂S:RE³⁺,Mg,Ti(RE=Er, Tm, Ho)

辉发光特性,在去掉激发光源后,肉眼能观察到较长时间明亮的橙色余辉发光。

2.4 热释光谱

图4是体系的热释光谱。可以看出掺杂稀土离子Er³⁺、Ho³⁺、Tm³⁺与Mg,Ti的Gd₂O₂S发光材料的热释光谱主峰都出现在64~86℃之间,对应的陷阱能级的深度在0.438~0.741 eV之间。荧光体中具备合适的杂质陷阱能级是产生长余辉现象的重要因素,合适的陷阱能级深度,对于一个性能优良的长余辉发光材料而言是至关重要的。陷阱能级太深,则在热激励下,陷阱能级中的电子或空穴无法获得足够的能量逃逸并返回发光中心激发态,最终被束缚在陷阱中心;陷阱能级太浅,则在热激励下,电子或空穴很容易受激回到发光中心激发态,导致余辉寿命过短。

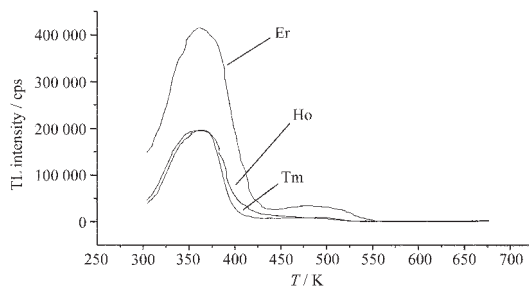


图4 Gd₂O₂S:RE³⁺,Mg,Ti(RE=Er, Ho, Tm)的热释光谱

Fig.4 Thermoluminescence spectra of Gd₂O₂S:RE³⁺,Mg, Ti(RE=Er, Ho, Tm)

在上述的发光材料中都存在合适的陷阱能级,因此,在一定波长的光激发后,观察到非常明显的长余辉发光现象。

2.5 余辉机理

文献^[14,15]报道了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}$ 的橙红色长余辉发光, 并指出余辉机理是电子和空穴复合的结果。Jia 等人^[16]研究了 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce,Tb}$ 中 Tb^{3+} 的长余辉发光现象, 提出了一种新的余辉机理, 即 Tb^{3+} 的绿色长余辉是 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 能量传递引起的。这里, 我们以 Er^{3+} 为例, 提出 Y_2O_3 中稀土离子长余辉发光的机理和模型。

图 5 是 Er^{3+} 离子掺杂浓度与稀土离子长余辉发光的关系。插图 a 和 b 分别是单掺 Er^{3+} 和 Ti 的余辉光谱。单掺 Er^{3+} 时几乎观察不到余辉发光, 单掺 Ti 的样品产生 590 nm 左右的较强的宽带余辉发光。从图可以观察到随稀土离子(Er^{3+})掺杂浓度的增大, 稀土余辉发光强度增强, 而由于 Ti 的掺杂所产生的 590 nm 左右的宽带余辉发光强度逐渐降低。在达到 8% 时, 宽带余辉发射几乎消失。同时, 从图还可观察到, 随 Er^{3+} 离子掺杂浓度的增加, Er^{3+} 的 548 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 峰的余辉发射强度降低, 669 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 峰的余辉发射强度增加, 在 4% 时达到最大, 再增加浓度, 余辉发射强度又开始降低。我们认为这是由于基质中钛的引入产生的 590 nm 的余辉发光向 Er^{3+} 能量传递的结果。图 6 的衰减曲线的变化也证明了这一点。由于能量传递的结果, 掺入 Er^{3+} 后 Ti 的余辉衰减加快, Er^{3+} 的余辉衰减大大延长。

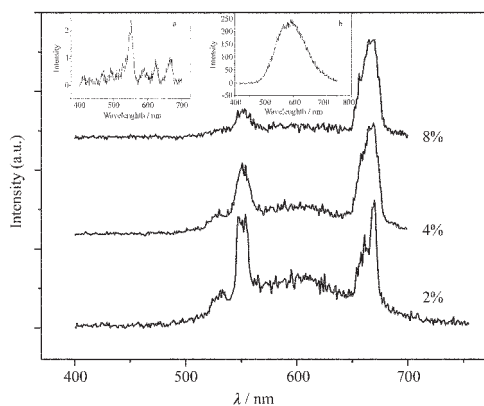


图 5 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:xEr,Ti}(x=0.02, 0.04, 0.08)$ 余辉光谱与浓度的关系

Fig.5 Afterglow spectra of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:xEr,Ti}(x=0.02, 0.04, 0.08)$

The inset pattern (a) is from the phosphor single doped Er and (b) is from the phosphor single doped Ti.

我们在 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 中观察到与 Er^{3+} 相似的结果。

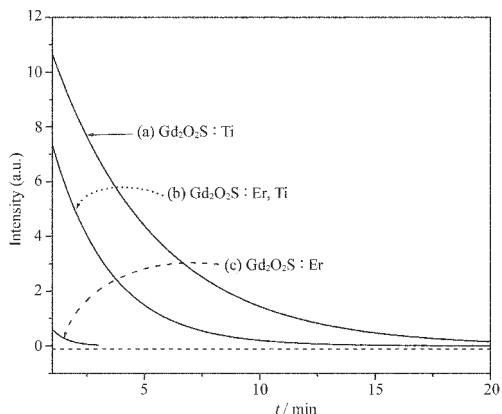


图 6 Gd_2O_3 中单掺 Ti 和 Er 以及双掺 Ti 与 Er 的长余辉衰减曲线

Fig.6 Long-lasting phosphorescence decay curves of single doped Ti or Er and double doped Ti and Er

根据以上实验结果, 我们提出如图 7 所示的余辉机理模型, 即余辉能量传递模型。在单掺 Ti 的样品中, 陷阱能级俘获的电子和空穴的复合产生了 590 nm 的长余辉发光, 掺入 Er^{3+} 后, 电子和空穴复合的能量以非辐射的方式传递给 Er^{3+} , 使 Er^{3+} 的电子由基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁到激发态 $^4\text{F}_{9/2}$ 。处于激发态 $^4\text{F}_{9/2}$ 上的电子一方面以辐射的方式直接回到基态, 产生红色发射; 另一方面, 由于 $^4\text{I}_{11/2}$ 的寿命比较长^[16], 处于激发态 $^4\text{F}_{9/2}$ 上的电子也可以非辐射弛豫到 $^4\text{I}_{11/2}$ 。这时发生一个能量传递上转换过程, 即 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ 。处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 上的电子以非辐射方式衰减到 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 然后分别产生绿色和红色发射。随着 Er^{3+} 掺杂浓度的增加, $^4\text{F}_{7/2}$ 上的电子以非辐射方

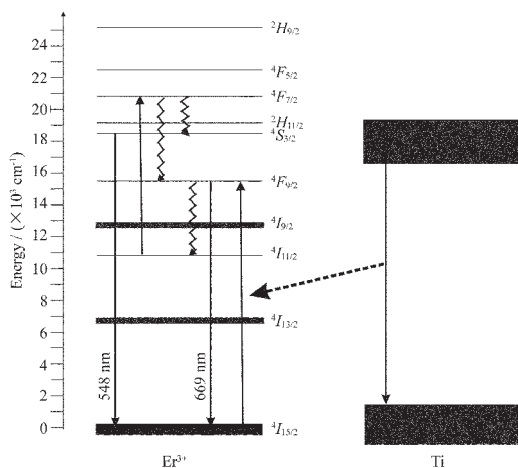


图 7 Gd_2O_3 中 Er^{3+} 的能级图和能量传递模型

Fig.7 Energy level of Er^{3+} and the process of energy transfer

式衰减到⁴F_{9/2}能级的可能性增加,因此,红色发射强度增强,绿色发射强度反而降低。随着浓度的进一步增加,由于浓度猝灭的结果,红色发射强度又降低。

3 结 论

采用高温固相反应法分别合成了掺杂Er³⁺,Ho³⁺和Tm³⁺的硫氧化钨新型长余辉磷光材料,在该体系中观察到迄今未见文献报道的Er³⁺,Ho³⁺和Tm³⁺离子的余辉发光现象以及800 nm的最长的余辉发射峰。这些材料经紫外激发后呈现出长时间明亮的余辉发射。根据实验结果,提出了这类材料的长余辉发光机理和余辉能量传递模型,较好地解释了观察到的实验结果和现象。

参考文献:

- [1] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(8):2670~2673
- [2] LI Jin(李 进), YUAN Liang-Jie(袁良杰), SUN Ju-Tang(孙聚堂). *Zhongguo Xitu Xuebao(Chinese J. Rare Earth)*, **2000**, **20**(6):597~600
- [3] Jie F. *J. Chem. Phys.*, **1999**,**3**(7):350~351
- [4] Murazaki Y, Arak K, Ichinomiya K. *Rare Earths Jpn*, **1999**, **35**:41~45
- [5] Kodama N, Takahashi T, Yamaga M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**75**:1715~1717
- [6] Kinoshita T, Yamazaki M, Kawazoe H, et al. *J. Appl. Phys.*, **1999**,**86**:3729~3733
- [7] LIAN Shi-Xun(廉世勋), LIN Yuan-Hua(林建华), SU Mian-Zeng(苏勉曾). *Zhongguo Xitu Xuebao(Chinese J. Rare Earth)*, **2001**,**19**(6):602~605
- [8] LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮), TANG Gong-Ben(唐功本), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2003**,**24**(2):208~210
- [9] Boyer J C, Vetrone F, Capobianco A, et al. *J. Lumin.*, **2004**, **106**:263~268
- [10] HUANG Li-Hui(黄立辉), LIU Xing-Ren(刘行仁), XU Mai(徐 迈). *Faguang Xuebao(Chinese J. Lumin.)*, **2001**,**22**(4):362~366
- [11] LIM Ki-Soo, Babu P, LEE Sun-Kyun, et al. *J. Lumin.*, **2003**, **102~103**:737~740
- [12] Bang J, Abboudi M, Abrams B, et al. *J. Lumin.*, **2004**,**106**:177~179
- [13] LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮), TANG Gong-Ben(唐功本), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2003**,**24**(5):782~784
- [14] ZHANG Peng-Yue(张朋越), WANG Min-Quan(王民权), HONG Zhang-Lian(洪樟联), et al. *Journal of Rare Earths*, **2004**,**22**(1):75~78
- [15] KANG Chia-Cheng, LIU Ru-Shi, CHANG Jiin-Chyuan, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:3966~3968
- [16] Dinerman B, Moulton P. *Opt. Lett.*, **1994**,**19**:1143~1146