



Tb³⁺在 MO(M=Ca,Sr)中的长余辉发光

邝金勇 刘应亮* 张静娴 袁定胜 黄浪欢 容建华
(暨南大学化学系, 广州 510632)

关键词: 发光; 热释光; 长余辉; Tb³⁺

中图分类号: O614.341; O644.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1383-03

Long-lasting Phosphorescence of Tb³⁺ Doped MO (M=Ca,Sr)

KUANG Jin-Yong LIU Ying-Liang* ZHANG Jing-Xian YUAN Ding-Sheng
HUANG Lang-Huan RONG Jian-Hua

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: Luminescence of Tb³⁺ doped MO (M=Ca,Sr) were investigated. Photoluminescence of MO:Tb³⁺ (M=Ca, Sr) is due to the ⁵D_{4,3}-⁷F_J transitions of Tb³⁺ ions. Under UV light irradiation, the strongest luminescence peak of SrO:Tb³⁺ located at 543 nm while the CaO:Tb³⁺ located at 550 nm. Long-lasting phosphorescence of MO:Tb³⁺ (M=Ca,Sr) were also observed with naked eye even after the 254 nm UV irradiation have been removed. Thermoluminescence (TL) spectra revealed that the incorporation of the Tb³⁺ formed a highly dense trapping level located at a suitable depth in relation to the thermal release rate at RT to create the long-lasting phosphorescence.

Key words: luminescence; thermoluminescence; afterglow; Tb³⁺

长余辉发光材料的研究与应用,已有近 100 年的历史,目前仍在许多领域中有着重要应用^[1]。此类材料与其他光致发光材料具有相同的发光性能,只是更注重其发光的衰减过程和热释光性能。如, ZnS:Cu 作为黄绿色的长余辉发光材料,在 1992 年以前是余辉性能最好的长余辉发光材料,一直处于发光研究工作的中心。1996 年 Matsuzawa 等^[2]首次发现了铝酸盐体系中 Eu²⁺的绿色和蓝色异常长余辉现象,此后氧化物长余辉发光材料取代硫化物长余辉材料迅速成为研究的热点^[3-6]。除 Eu²⁺外,人们已在各类含氧酸盐体系中观察到 Ce³⁺, Tb³⁺, Pr³⁺, Mn²⁺等离子在紫外光、可见光激发下的长余辉发光,并提出了不同的长余辉发光机理^[7]。本文通过高温固相法合

成了一系列 MO:Tb³⁺(M=Ca,Sr)简单磷光体,报道了 Tb³⁺在 MO 基质中的发光特性及长余辉发光现象,并通过热释光来研究掺杂前后的缺陷性质。

1 实验部分

按化学配比 M_{1-x}O:Tb_x(M=Ca,Sr)准确称取相应的高纯碳酸盐和 Tb₂O₃ 原料,于玛瑙研钵中研细直至充分混合,置于刚玉坩埚内,用坩埚盖盖严,放入炉体恒温区,在空气环境中升温到 1 200~1 300 °C 并恒温 2 h,高温出炉冷却后得到白色粉末样品。

用 MSAL-XRD2 型 X 射线粉末衍射仪测定样品结构,工作电压为 40 kV,工作电流为 20 mA。*d* 值与标准卡片吻合很好。激发、发射及余辉光谱用 Var-

收稿日期:2005-01-17。收修改稿日期:2005-04-06。

国家自然科学基金资助项目(No.50472077,2017018)。

*通讯联系人。E-mail: tliuyi@jnu.edu.cn

第一作者:邝金勇,男,24岁,硕士研究生;研究方向:固体发光材料。

ian Cary 荧光光谱仪测试,光源为 150 W 氙灯。为研究样品的陷阱能级的分布及陷阱的深度,采用北京核仪器厂的 FJ-427A1 微机热释光剂量仪对样品的热释发光进行测量。除经特别说明,所有的测试都在室温下进行。

2 结果与讨论

图 1 给出了 $\text{MO:Tb}^{3+}_{0.005}$ ($\text{M}=\text{Ca},\text{Sr}$) 激发光谱与发射光谱。由图 1 可知,分别采用最强发射峰监控样品,测量其激发光谱;激发光谱均是由峰值约 230 nm 与 283 nm 两个宽带组成。其中峰值约 283 nm 强激发带来源于 Tb^{3+} 离子的 $4f^8-4f^75d^1$ 跃迁^[8]。为了说明峰值在约 230 nm 激发带,我们同时合成没有掺杂 Tb^{3+} 的空白样品 CaO 与 SrO ,测量其激发光谱,均只得到峰值在约 230 nm 单一激发带,表明该激发带是由基质吸收产生的。

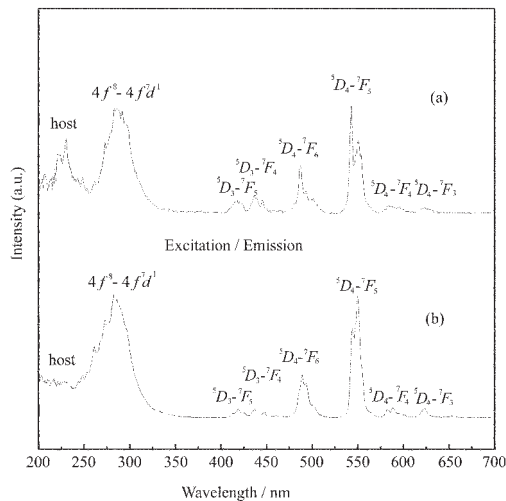


图 1 $\text{CaO:Tb}^{3+}_{0.005}$ (a)和 $\text{SrO:Tb}^{3+}_{0.005}$ (b)的激发与发射光谱
Fig.1 Excitation and emission spectra of (a) $\text{CaO:Tb}^{3+}_{0.005}$ and (b) $\text{SrO:Tb}^{3+}_{0.005}$

图 1 还给出了样品 $\text{MO:Tb}^{3+}_{0.005}$ ($\text{M}=\text{Ca},\text{Sr}$) 在 283 nm 激发下的发射光谱,其发射峰源自于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_{3,4}$ 分别跃迁到基态 $^7\text{F}_j$ ($j=6,5,4,\dots$);其中发射谱线在 400~480 nm 是由 $^5\text{D}_3-^7\text{F}_j$ ($j=6,5,4,\dots$) 跃迁产生的,发射谱线在 480~650 nm 是由 $^5\text{D}_4$ 分别到 $^7\text{F}_6, ^7\text{F}_5, ^7\text{F}_4, ^7\text{F}_3$ 跃迁产生的^[9]。一般说来, Tb^{3+} 最大发射峰处于 543 nm,然而我们在一系列不同浓度的 CaO:Tb^{3+} 都只观察到其最大发射峰位于 550 nm,此结果与 SrO:Tb^{3+} (最大发射峰位于 543 nm) 不同,这可能与 Tb^{3+} 在不同基质中所处的晶体场对称性有关。

图 2 示出了样品在 254 nm 紫外灯激发停止后 5 min 的余辉光谱图。对比样品余辉光谱与发射光

谱,磷光发射峰与荧光发射峰峰位相同,均源自于 Tb^{3+} 的特征发射。图 3 是 MO:Tb^{3+} (Ca,Sr) 余辉相对亮度与 Tb^{3+} 掺杂浓度关系图。由图 3 可见,当 Tb^{3+} 掺杂物质的量分数为 0.005 时,材料的余辉性能最好。

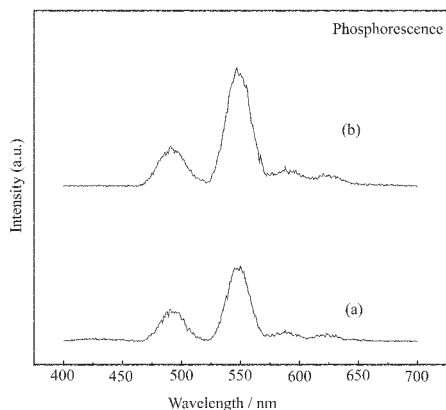


图 2 254 nm 激发停止后 5 min 余辉光谱图
Fig.2 Afterglow spectra for 5 min after stopping 254 nm exposure. (a) $\text{CaO:Tb}^{3+}_{0.005}$; (b) $\text{SrO:Tb}^{3+}_{0.005}$

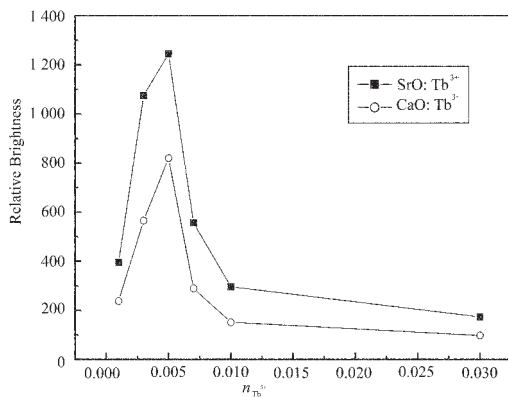
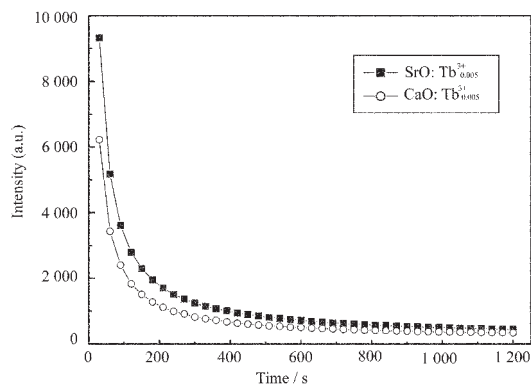


图 3 相对余辉亮度与 Tb^{3+} 物质的量浓度关系图
Fig.3 Relative afterglow brightness as a function of Tb^{3+} concentration.

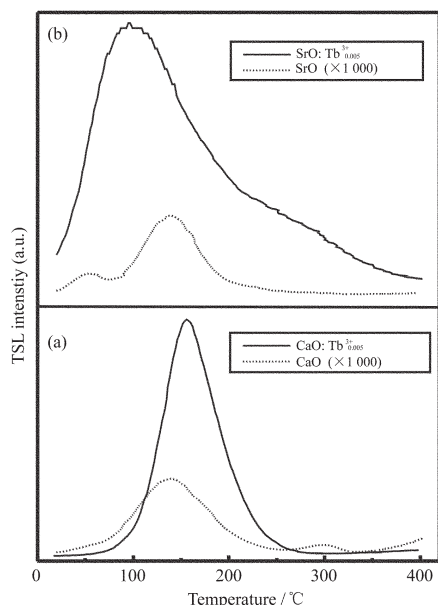
图 4 是 $\text{MO:Tb}^{3+}_{0.005}$ ($\text{M}=\text{Ca},\text{Sr}$) 磷光体经 254 nm 紫外灯照射 1 min 后,在 30~1200s 时间段内的余辉衰减曲线。从衰减曲线可知,此类长余辉发光材料的衰减曲线呈指数形式衰减,可分为快衰减和慢衰减两个过程,即在某个时间点之前,磷光体的快速衰减占主要,随着时间的延长,衰减将越来越慢,磷光体的慢衰减开始占主要的衰减形式。这两个过程都符合 $I=At^{-n}$ 的规律,只是具有不同的 n 值而已。

目前,长余辉发光材料的具体机理还不太清楚。在 $\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 共激活的 SrAl_2O_4 磷光体与 Tb^{3+} 激活的钙铝酸盐发光玻璃中,普遍认为这是由于 Dy^{3+} 或 Tb^{3+} 的不等价取代二价阳离子,在基质中产生了合适的陷阱能级;紫外光激发时,有一定能量深度的陷阱能

图4 CaO:Tb³⁺与SrO:Tb³⁺衰减曲线Fig.4 Decay curve of CaO:Tb³⁺ and SrO:Tb³⁺

级从激发态捕获电子,并储存起来,电子跃迁后同时在价带中留下空穴;光激发停止后,储存在陷阱能级的电子在室温的热扰动下,电子逐渐地被释放出来,电子与空穴复合从而产生长余辉现象^[2,10]。余辉时间与能级中存在的陷阱能级密度、陷阱能级深度及数量等有关;而热释光谱曲线的测定,对研究分析此类材料中陷阱能级性质提供了直接的实验手段。

图5给出了空白样品与 Tb³⁺掺杂 MO(M=Ca,Sr)的定量热释光谱。从热释光谱可见,当 Tb³⁺掺杂到

图5 CaO与CaO:Tb³⁺(a)和SrO与SrO:Tb³⁺(b)的热释光谱Fig.5 TL spectra of (a) CaO and CaO:Tb³⁺, (b) SrO and SrO:Tb³⁺

MO(M=Ca,Sr)中,样品的热释光的峰位与强度都与空白样品不同,尤其是其强度比空白样品高三个数量级以上,表明 Tb³⁺掺杂不但在基质中产生了合适的陷阱能级,而且还增强了陷阱能级密度。同时我们还测试了 MgO:Tb³⁺与 BaO:Tb³⁺样品热释光谱,但并没有检测到任何热释峰。可以推测,由于 Tb³⁺和 M²⁺(M=Ca,Sr)离子半径相近,且电荷仅相差1个,三价 Tb³⁺离子较容易进入二价 M²⁺(M=Ca,Sr)离子的格位并在基质中产生了 Tb_M缺陷和 O_O^x空位(Tb₂O₃ $\xrightarrow{\text{MO(M=Ca,Sr)}}$ 2Tb_M[•] + V_M^{''} + 3O_O^x)这种不等价取代将引起数量很大的缺陷,而这些缺陷正是长余辉发光的起源。光照射停止后受激电子和空穴在不同陷阱中的复合,产生了长余辉发光现象。

3 结论

采用高温固相法合成了 MO:Tb³⁺(M=Ca,Ba)磷光体,研究了 Tb³⁺在 MO 中的发光行为,发现在紫外光激发下,Tb³⁺在 CaO 与 SrO 中具有不同的最大发射峰。同时,还观察到了 MO:Tb³⁺(M=Ca,Ba)长余辉现象,余辉产生是由于 Tb³⁺不等价取代离子半径相近二价阳离子并在基质中产生了合适的陷阱能级并强化了陷阱能级密度造成的。

参考文献:

- [1] Shionoya S, Yen W M, *Phosphor Handbook*. New York: CRC Press, **1999**,655
- [2] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(8),2670~2673
- [3] Katsumata T, Sasajima K, Nabaie T, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**,**81**(2),413~416
- [4] Kodama N, Takahashi T, Yamaga M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**75**(12),1715~1717
- [5] Jie F. *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **2000**,**3**(7),350~351
- [6] LIAN Shi-Xun (廉世勋), LIN Jian-Hua (林建华), SU Mian-Zeng (苏勉曾). *Zhongguo Xitu Xuebao (J. Chinese Rare Earth)*, **2001**,**19**(6),602~605
- [7] LIU Ying-Liang (刘应亮), DING Hong (丁红). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(2),181~187
- [8] Dieke G H, Crosswhite H M, *Appl. Opt.* **1963**,**2**,675~687
- [9] Choe J Y, Ravichandran D, Blomquist S M, et al. *J. Lumin.*, **2001**,**93**(2):119~128
- [10] Kinoshita T, Yamazaki M, Kawazoe H, et al. *J. Appl. Phys.*, **1999**,**86**(7), 3729~3733