

文章编号 1004-924X(2008)01-0059-05

PDP 荧光粉的相对亮度与 VUV 激发光谱的测量

冯志庆¹,王淑荣²,王晓君³,狄卫华³,李福田²

(1.大连民族学院 光电子技术研究所,辽宁 大连 116600;

2.中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室,吉林 长春 130033;

3.中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室,吉林 长春 130033)

摘要:在自行研制的测试仪器的基础上,用增加激发光总量检测和荧光粉表面漫反射光检测,两者相减获得绝对吸收的方法改善荧光粉在120~300 nm紫外-真空波段的相对量子效率测量精度。总量检测通过一块漫反射板标定实现,给出了标定和测量过程。改进后相对量子效率测量误差减小到1%以内,同时利用该方法获得了较为精细的激发光谱曲线,光谱分辨率达到1 nm。对BaMgAl₁₀O₁₇:Eu蓝色荧光粉和LaPO₄:Tb、LaPO₄:CeTb以及YPO₄:Tb三种绿色荧光粉激发光谱进行了测量。

关键词:平板等离子体显示;荧光粉;相对亮度;VUV激发光谱

中图分类号:TN104.3 **文献标识码:**A

Measurements of relative luminance and VUV excitation spectra for PDP phosphors

FENG Zhi-qing¹, WANG Shu-rong², WANG Xiao-jun³, DI Wei-hua³, LI Fu-tian²

(1. *Institute of Optoelectronic Technology, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China;*

2. *State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*

3. *Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)*

Abstract: In order to improve the measurement precision of relative quantum efficiency of the phosphors in 120~300 nm, the surface diffuse reflection intensity and the excitation light total intensity of phosphors were measured, and the difference between the two values was the real absorbed intensity. The total excitation intensity was obtained by calibrating a diffuser. Thus relative quantum efficiency precision of phosphors for Plasma Display Plane (PDP) in UV-VUV ranging from 120 nm to 300 nm was improved. Experimental result shows that the measurement precision is below 1%, and the comparative fine excitation spectral curve is obtained, the spectral resolution is 1 nm. At last, excitation spectra of blue phosphors (BaMgAl₁₀O₁₇:Eu) and three kinds of green phosphors (LaPO₄:Tb, LaPO₄:CeTb, YPO₄:Tb) were measured.

收稿日期:2007-05-21;修订日期:2007-07-25.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 5050326);大连民族学院博士启动基金资助项目

Key words: Plasma Display Plane(PDP); phosphor; relative luminance; VUV excitation spectrum

1 引言

随着彩色等离子显示器(Plasma Display Plane, PDP)的研究和发展,对荧光粉的研究工作也进一步开展起来了,目前国内包括长春光学精密机械与物理研究所激发态重点实验室在内的多家科研单位都在进行新型发光材料的研究^[1-5]。新型材料的研究是一项长期、繁重的基础工作,往往需要大量的配比工作和测试工作,测试周期和测试结果对整个研究工作影响都很大。在节省成本但保证测试精度的前提下,本项目组开展了 PDP 荧光粉光谱特性测试设备的研究,根据指标要求研制出了 PDP 荧光粉参数测试装置^[6],对“863”以及多项自然科学基金项目支持的新型发光材料研究提供了测试方面的技术支持。

PDP 用荧光粉粉体参数包括发光效率、发射谱特性(色品坐标)、激发谱特性、余辉、光衰等。

本项目组研制的仪器具有发射光谱、激发光谱、相对亮度测量以及色坐标计算等功能,利用已有的紫外-真空紫外光谱技术研究基础,通过对仪器标定^[7],各项指标均达到要求,但前期的测试中,没有考虑样品表面激发光反射量监测^[8],对荧光粉体本身以及一些涂屏工艺过程中引入的杂质对真空紫外激发光反射没有检测,导致一些样品重复测量精度不高,本次改进重点放在对相对亮度测量精度以及激发光谱的测量精度上。

2 仪器组成

用于 PDP 参数测量的紫外-真空紫外激发/发射光谱测量系统由英国 CATHEDON 公司 V03 30 W 氙灯激发光源、真空紫外单色仪、样品室、可见单色仪、真空系统组成,如图 1 所示,光源稳定性好于 1%/h。

氙灯光源在信号发生器控制下,可以工作在

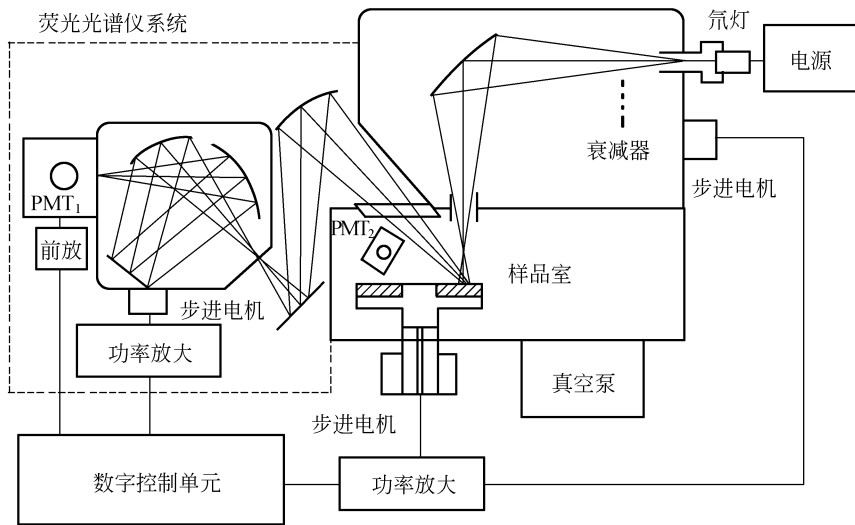


图 1 测试装置

Fig. 1 Test equipment

恒流模式,用于相对亮度、激发光谱和发射光谱测量;也可以工作在电流调制模式,信号发生器输出具有一定偏压的正弦波实现对光源的调制,用于荧光粉寿命的测量,关于寿命测量过程和算法内容较多拟另行篇幅介绍。本文主要介绍相对亮度和激发光谱测量的改进。改变了样品表面到激发

光焦点的距离,通过离焦使得样品表面荧光光斑均匀地成像到发射光谱仪入射狭缝上,基本消除了发射光谱测量过程中的重复装样误差。在样品室中加入一个光电倍增管 PMT₂,入射窗前置一片水杨酸钠透射玻璃片,用来监控表面漫反射的真空紫外激发光。

3 相对亮度的测量

可认为入射到样品表面的真空紫外激发光的能量是定值,记为 $E(\lambda_{\text{exc}})$,它被分成 3 部分:吸收部分 $E(\lambda_{\text{absorb}})$ (用于激发),透射部分 $E(\lambda_{\text{trans}})$ (当荧光样品厚度在毫米以上时可认为没有透射,此项为零值),反射部分 $E(\lambda_{\text{ref}})$,即:

$$E(\lambda_{\text{exc}}) = E(\lambda_{\text{absorb}}) + E(\lambda_{\text{trans}}) + E(\lambda_{\text{ref}}). \quad (1)$$

而粉体的量子效率,激发光,发射光谱能量有如下关系:

$$QE(\lambda_{\text{exc}}) \times E(\lambda_{\text{absorb}}) = E_{\text{emission}} = \int E(\lambda_{\text{emission}}) d\lambda. \quad (2)$$

相对亮度:

$$r(\lambda_{\text{exc}}) = \frac{QE(\lambda_{\text{exc}})}{QE_s(\lambda_{\text{exc}})} = \frac{E_{\text{emission}}}{E_s} \times \frac{E_{s,\text{absorb}}(\lambda_{\text{exc}})}{E_{\text{absorb}}(\lambda_{\text{exc}})}. \quad (3)$$

如果在 147 nm 激发波长下测量相对亮度,决大多数 PDP 用荧光材料都对其有强烈的吸收,穿透深度 $< 1 \mu\text{m}$,因此不必考虑激发光的透射部分;对于反射部分,有两种情况:一种情况是粉体本身所含成分对激发光的反射,另一种情况是样品制作过程中使用的有机溶剂或其他一些掺杂物质对激发光的反射;对于吸收部分,也有两种情况,粉体本身的吸收和掺杂物质的吸收。在相同工艺条件下制备的不同种类粉体样品,吸收比例可以认为是相同的,因此,主要考虑反射激发光部分。要完成空间各点反射光的测量求反射总量是不现实的,基于样品表面反射可以用郎伯余弦定律来近似考虑,本文使用空间定点测量值乘以一个系数 $A(\lambda_{\text{exc}})$ 来实现, $A(\lambda_{\text{exc}})$ 的确定需要一块漫反射板来标定,将样品架移开,将 PMT_2 转至样品处,如图 2(a),测量激发光强度,记为 E_{exc} ;将 PMT_2 转至原位,将自行加工的 $\text{Al} + \text{MgF}_2$ 膜漫反射板放在样品架上如图 2(b),测量漫反射激发光强度,记为 E_{ref}' ,则漫反射系数近似为:

$$A(\lambda_{\text{exc}}) = \frac{E_{\text{ref}}'(\lambda_{\text{exc}})}{E_{\text{exc}}(\lambda_{\text{exc}})}. \quad (4)$$

进行样品测量时,漫反射板作为一个样片置于样品架上,利用 PMT_2 测量漫反射板的反射光 $E_{\text{ref}}'(\lambda_{\text{exc}})$,获取激发光强度:

$$E_{\text{exc}}(\lambda_{\text{exc}}) = \frac{E_{\text{ref}}'(\lambda_{\text{exc}})}{A(\lambda_{\text{exc}})}. \quad (5)$$

测量样品时先利用 PMT_2 测量样品表面的反射

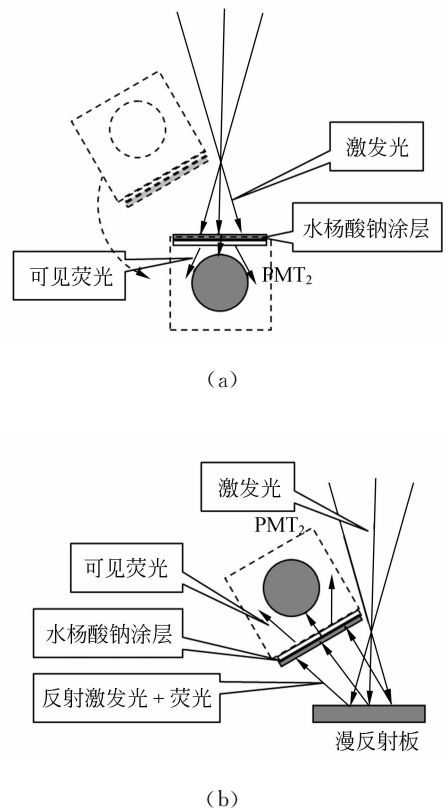


图 2 系数 $A(\lambda_{\text{exc}})$ 的标定过程

Fig. 2 Calibrated process of coefficient $A(\lambda_{\text{exc}})$

光 E_{ref} ,该值乘以系数 $A(\lambda_{\text{exc}})$,即为样品表面反射的激发光强度,从而可以获得样品吸收:

$$E_{\text{absorb}}(\lambda_{\text{exc}}) = \frac{E_{\text{ref}}'(\lambda_{\text{exc}}) - E_{\text{ref}}(\lambda_{\text{exc}})}{A(\lambda_{\text{exc}})}. \quad (6)$$

将 PMT_2 移出光路,样品荧光进入发射光谱仪完成特定发射波长能量测量,利用相对亮度公式对待测样品与标准样品继续比对。通过这种反射激发光监控方法,一方面提高了样品相对亮度测量精度,另一方面可以定量地表述样品制备过程中使用的其它材料对相对效率的影响。

在上述相对亮度测量方法下,通过真空紫外光谱仪光栅扫描改变的激发波长,测出不同激发波长 λ_{exc} 下的荧光粉对水杨酸钠的相对量子效率 $\frac{QE_{\text{sample}}(\lambda_{\text{exc}})}{QE_{\text{salic}}(\lambda_{\text{exc}})}$ 的归一化值,为荧光粉的激发光谱。激发光谱分辨率为 1 nm 时,每波长点 30 次测量平均获得重复精度好于 1% 水杨酸钠激发谱。在实际测量中,几乎所有的荧光粉样品的量子效率都高于水杨酸钠,因此,最终的激发光谱测试指标达到 1% 重复精度的要求。当真空紫外光谱仪扫描区间为 140~170 nm 时在光路中插入一中性

密度衰减器减小激发强度。

4 测量结果实例

对中科院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理重点实验室新型发光材料研究组的多种样品进行了测试^[1-5]。

本文对商业化蓝粉(BaMgAl₁₀O₁₇:Eu)和LaPO₄为基质,Tb激活和Ce、Tb共激活的绿色荧光粉(LaPO₄:Tb和LaPO₄:CeTb)以及YPO₄:Tb绿色荧光粉激发光谱进行了测量,图3为BaMgAl₁₀O₁₇:Eu荧光粉和salicylate原始激发光谱,由于在140~170 nm使用了衰减片,曲线在该波段不连续,两条曲线相除获得BaMgAl₁₀O₁₇:Eu的salicylate归一化激发谱(如图4所示)。利用同样方法获得YPO₄:Tb荧光粉(如图5所示)、LaPO₄:CeTb荧光粉和LaPO₄:Tb荧光粉(如图6所示)的激发光谱。为方便观察,把Tb掺杂和Ce-Tb共掺杂LaPO₄激发谱放在同一图例中,可以看到在230 nm前,两者具有相近的激发谱,是Tb稀土离子激活波段,230 nm后是Ce稀土离子的激活波段,在掺杂入Ce后,激发光谱从真空紫外扩展到紫外区,而发射光谱以及色坐标变化甚微(CeTb共掺杂色坐标x=0.354 8,y=0.573 9,Tb掺杂x=0.346 8,y=0.583 2),曲线具有较好的谱形细节。

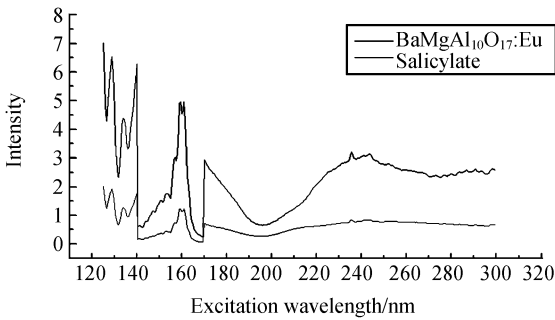


图3 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu荧光粉和salicylate原始激发光谱图(140~170 nm被衰减)
Fig. 3 Unprocessed excitation spectra of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu and salicylate(140~170 nm attenuated)

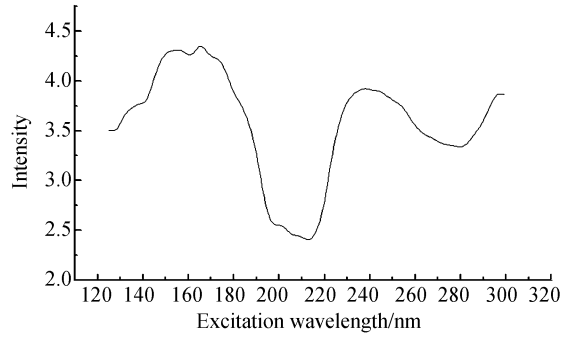


图4 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu的salicylate归一化激发谱
Fig. 4 Excitation spectra of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor uniformed by salicylate

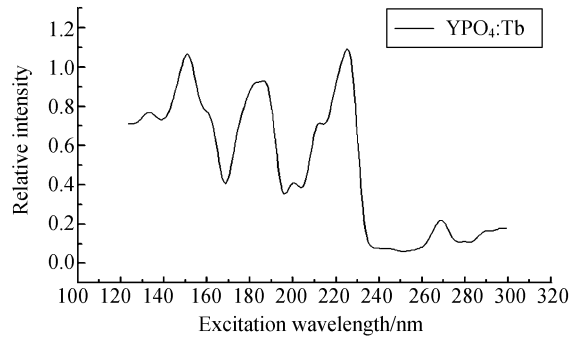


图5 YPO₄:Tb荧光粉salicylate归一化激发光谱
Fig. 5 Excitation spectra of YPO₄:Tb phosphor uniformed by salicylate

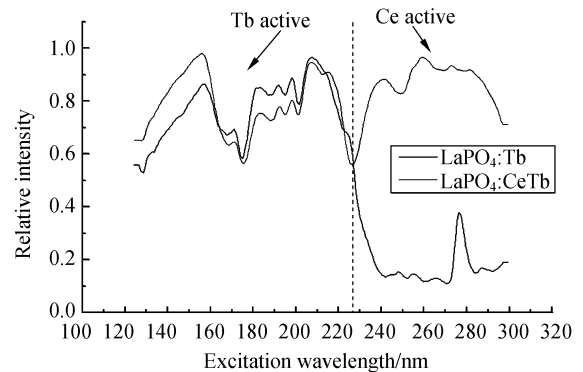


图6 LaPO₄:CeTb荧光粉和LaPO₄:Tb荧光粉salicylate归一化激发光谱
Fig. 6 Excitation spectra of LaPO₄:CeTb and LaPO₄:Tb phosphors uniformed by salicylate

5 结 论

测试结果表明通过增加表面漫发射光检测的

方法,获得 PDP 荧光粉在真空紫外光谱区的真正吸收效率,PDP 光谱特性测试装置在相对亮度以及激发光谱的测量方面获得了满意的结果,激发光谱波长分辨率达到 1 nm,相对亮度好于 1%。

参考文献:

- [1] 赵晓霞,王晓君,黄春荣,等.(Y, Gd) BO₃: Tb³⁺ 的真空紫外及紫外激发光谱特性[J]. 发光学报,2005, 26(4): 1489-1492.
ZHAO X X, WANG X J, HUANG CH R, *et al.*. Excitation spectroscopic properties of (Y, Gd) BO₃: Tb³⁺ in VUV and UV range[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, 26(4): 1489-1492. (in Chinese)
- [2] 赖华生,陈宝玖,王林生,等. 钒硼酸钇铈荧光粉的真空紫外光谱特性研究[J]. 功能材料,2005, 36(8): 1175-1177.
LAI H SH, CHEN B J, WANG L SH, *et al.*. VUV characteristics of yttrium borate vanadate phosphor[J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(8): 1175-1177. (in Chinese)
- [3] 赵晓霞,谢宜华,王晓君,等.(Y, Gd) (P, V)O₄: Eu³⁺ 荧光粉的发光特性[J]. 发光学报,2006,27(2): 196-200.
ZHAO X X, XIE Y H, WANG X J, *et al.*. Luminescence properties of (Y, Gd) (P, V)O₄: Eu³⁺ [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2006, 27(2): 196-200. (in Chinese)
- [4] DI W H, WANG X J, CHEN B J, *et al.*. Preparation, characterization and VUV luminescence properties for a PDP [J]. *Optical Materials*, 2005, 34: 1386-1390.
- [5] DI W H, WANG X J, CHEN B J, *et al.*. A new sol-gel route to synthesize YPO₄: Tb as a Green-Emitting phosphor for plasma display panels[J]. *Chemistry Letters*, 2005, 34: 566-567.
- [6] 冯志庆,李志刚,王淑荣,等. PDP 荧光粉测量装置的研制[J]. 光电子激光, 2004, 15(10): 1222-1224.
FENG ZH Q, LI ZH G, WANG SH R, *et al.*. Phosphors parameters measurement for the application in plasma display panels[J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2004, 15(10): 1222-1224. (in Chinese)
- [7] 王淑荣,邢进,李福田. 利用积分球光源定标空间紫外遥感光谱辐射计[J]. 光学精密工程, 2006, 14(2): 185-190.
WANG SH R, XING J, LI F T. Spectral radiance responsivity calibration of ultraviolet remote sensing spectroradiometer in space using integrating sphere[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(2): 185-190. (in Chinese)
- [8] THOMAS J, JEAN-CLAUDE K, DETLEF U W. VUV spectroscopy of luminescent materials for plasma display panels and Xe discharge lamps[J]. *Journal of Luminescence*, 2001, 93: 179-189.
- [9] 周连群,吴一辉,张平,等. 一种采用微硅片狭缝的新型微小型光纤光谱仪[J]. 光学精密工程, 2005, 13(6): 637-642.
ZHOU L Q, WU Y H, ZHANG P, *et al.*. A new mini-fiber-spectrometer by adopting micro-silicon-slit[J]. *Opt. precision Eng.*, 2005, 13(6): 637-642. (in Chinese)
- [10] 方伟,王玉鹏. 紫外辐照对绝对辐射计锥腔吸收率的影响[J]. 光学精密工程, 2006, 14(5): 775-780.
FANG W, WANG Y P. Influence of UV radiation on absorptivity of cavity of absolute radiometer[J]. *Opt. precision Eng.*, 2006, 14(5): 775-780. (in Chinese)

作者简介:冯志庆(1975—),男,讲师,博士,主要从事光谱技术与光电检测方面的研究。E-mail: fengzhiqing2003@yahoo.com.cn