

## Eu<sup>2+</sup> 掺杂浓度对 BAM 光谱特性的影响

陈哲, 谢鸿, 严有为\*

华中科技大学模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

**摘要** 采用燃烧法在低温成功合成了纳米 Ba<sub>1-x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : xEu<sup>2+</sup> (0.05 ≤ x ≤ 0.4) 蓝色荧光粉, 着重研究了 Eu<sup>2+</sup> 掺入量对荧光粉光谱特性的影响。利用 XRD 和 SEM 对材料的物相和形貌进行了分析, 采用荧光光谱仪测定了样品的发光特性。结果表明, 合成的产物为纯相, 且颗粒细小、分布均匀, 平均粒径约 30 nm。Eu<sup>2+</sup> 的掺杂浓度对样品的发光性能有显著的影响, 随 Eu<sup>2+</sup> 浓度增大, 发光中心增多, Eu<sup>2+</sup> 离子间相互作用增强, 能量传递加快, 发光强度逐渐增大。当 Eu<sup>2+</sup> 浓度为 x=0.2 时, 能量传递速率与发射速率相等, Eu<sup>2+</sup> 的发光达到最大值; 此后, 随 Eu<sup>2+</sup> 的浓度进一步增加, Eu<sup>2+</sup> 之间的能量传递速率将超过发射速率, Eu<sup>2+</sup> 还未将光发射出去就发生能量的传递, 使激发能通过晶格的迁移而消耗, 呈现浓度猝灭特性。

**关键词** BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : Eu<sup>2+</sup>; 燃烧法; 光谱特性

**中图分类号**: O433.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)04-0657-03

### 引言

BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : Eu<sup>2+</sup> (BAM) 因在紫外及真空紫外辐照下具有高的量子效率和好的色纯度被广泛用作彩色投影电视、飞点扫描器、场发射显示器及高清晰彩色等离子平板显示 (PDP) 等的蓝色组分<sup>[1-3]</sup>。

目前, 商用 BAM 荧光粉多采用传统的高温固相法制备, 由于合成温度高且灼烧时间长, 导致生成的粉体粗大甚至聚结成块。为了满足后续涂屏工艺的要求, 粉体必须球磨粉碎, 而球磨会破坏晶形并引入杂质, 从而导致发光性能下降<sup>[4]</sup>。为此, 人们一直在探求低温合成纯度高、颗粒细的 BAM 的有效方法。

溶液燃烧合成法是近年来一种新兴的湿化学合成方法<sup>[5]</sup>。由于原料在溶液中反应, 因而组分能达到分子、离子级别上的均匀混合, 且合成温度低 (<800 °C), 时间短 (<5 min), 合成粉体尺寸细小 (10~100 nm)<sup>[6]</sup>, 而且燃烧过程中放出的大量还原性气体可保护激活离子被氧化, 可省去额外的还原阶段, 避免过多的中间环节而引入的杂质, 特别有利于高纯发光材料的合成<sup>[7]</sup>。

本文采用溶液燃烧合成法在较低的温度和极短的时间内成功制备了 Eu<sup>2+</sup> 激活的纳米 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : Eu 蓝色荧光粉, 着重研究了 Eu<sup>2+</sup> 掺杂浓度对合成材料光谱特性的影响。

### 1 试验过程

初始原料 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为光谱纯, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 及尿素为分析纯。按 Ba<sub>1-x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : xEu<sup>2+</sup> (x=0.05~0.4) 化学计量配比, 用分析天平精确称取上述试剂。在烧杯中, 首先用浓硝酸 (AR) 将 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 充分溶解, 然后将称取的其余样品放入其中。最后加入适量的去离子水并不断搅拌, 直至原料充分溶解, 获得均匀混合的澄清透明溶液。

溶液的燃烧合成过程在自制的 LCS-1000 型低温燃烧合成装置中进行。经试验, 设定溶液的点燃温度为 600 °C, 并由自动温控器将其误差控制在 ±5 °C 之内。在此温度下, 溶液很快沸腾、起泡、变干并燃烧, 同时放出大量的气体, 生成白色疏松泡沫状的产物。整个反应过程约在 3 min 内完成。

合成产物研磨后, 采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO X 射线衍射仪测定样品的晶体结构; 采用 FEI 公司 Sirion 200 场发射扫描电镜 (FESEM) 观察粉体颗粒大小和形貌; 采用 JASCO 公司 FP-6500 荧光光谱仪测定样品的激发光谱和发射光谱。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 结构特征与形貌

样品的 XRD 测量结果如图 1 所示。指标化结果表明, 合

收稿日期: 2006-01-09, 修订日期: 2006-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50276023, 50574042) 资助

作者简介: 陈哲, 1967 年生, 华中科技大学模具技术国家重点实验室博士生 \* 通讯联系人 e-mail: wutpds@public.wh.hb.cn

成的产物为六方晶系,属  $P63/mmc$  空间群,与 JCPDS 标准卡片(26-0163)基本一致。图谱中未发现  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和其他杂质的衍射峰,表明合成的产物为纯相,且  $\text{Eu}^{2+}$  已成功掺杂进入基质晶格中。

由 Scherrer 公式  $D_{\text{hkl}} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$  可以估算产物晶粒尺寸的大小,其中  $D_{\text{hkl}}$  为垂直(hkl)面方向的晶粒尺寸大小, $\lambda$  为所用 X 射线波长, $\theta$  为布拉格角, $\beta$  为由于晶粒细化引起的衍射峰的宽化, $k$  为常数。经计算可知  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$  晶粒尺寸在 25~35 nm 之间。

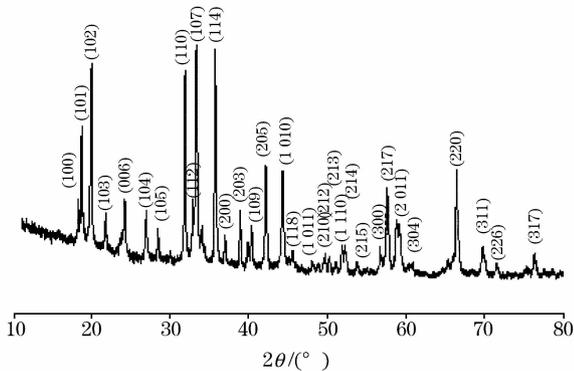


Fig. 1 XRD patterns of  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$  powder

样品的场发射扫描电镜像如图 2 所示。可见,产物颗粒细小,分布较均匀,粉体形貌规则,且粒径大约在 30 nm 左右,与 Scherrer 公式计算的粒径大小基本一致。从图 2 中还可看出,合成的颗粒呈近球形。一般而言,与固相法<sup>[8]</sup>制备的不规则颗粒相比,球形颗粒的荧光粉具有增加亮度、改善分辨率及涂层密实等一系列优点<sup>[9]</sup>。由此可见,燃烧法是制备优良荧光材料的一种有效方法。

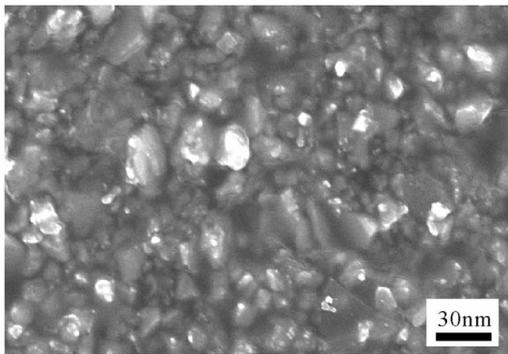


Fig. 2 FESEM image of  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$  powder

## 2.2 不同 $\text{Eu}^{2+}$ 浓度的 BAM 光谱特性

不同  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$  荧光粉的发射光谱如图 3 所示。可见随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的变化,发射光谱的强度明显改变,但峰形基本不变。均为峰值波长位于 450 nm 的宽带谱,归属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  跃迁所引起的本征发光。另外,在 600 nm 附近未观察到  $\text{Eu}^{3+}$  的  $4f-4f$  特征跃迁发光,表明燃烧过程中产生的还原气氛已将  $\text{Eu}^{3+}$  全部还原为  $\text{Eu}^{2+}$ 。

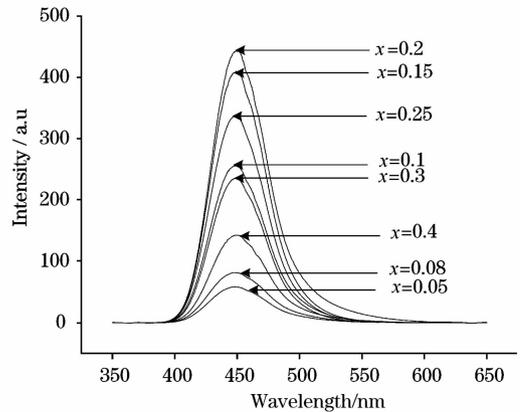


Fig. 3 Emission spectra of  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$  with different Eu content

$\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^7$  电子受激发后跃迁到不同宇称的  $4f^65d$  激发态,根据 Laporte selection rule,此激发态的  $4f^65d$  电子返回到基态  $4f^7$  ( $^8S_{7/2}$ ) 时为电偶极允许跃迁,又由于  $5d$  电子处于没有屏蔽的外层裸露状态,受周围晶场的影响极为显著,导致  $4f^65d$  轨道的相应能级重叠并形成连续的能级(能级结构如图 4 所示,阴影部分表示能级重叠的  $4f^65d$  轨道),而且跃迁过程还涉及许多振动能级,因此其发射光谱表现为一段连续的宽带且主峰位于可见光区的蓝区,正如图 3 所示。

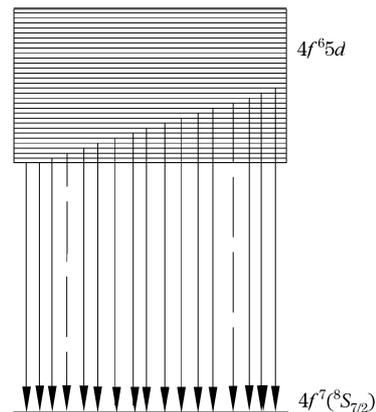


Fig. 4 Energy level schematic for  $\text{Eu}^{2+}$

$\text{Eu}^{2+}$  浓度对 BAM 发光强度的影响如图 5 所示。可见,随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增大,发光强度逐渐增大,但在  $x < 0.08$  以前变化较平缓,此后迅速增加,且在  $x = 0.2$  时发光强度达到最大值,表明  $x = 0.2$  是  $\text{Eu}^{2+}$  的最佳掺杂量,此后,随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的继续增大,发光强度反而减小,表现出浓度猝灭特性,因此,为制备高发光强度的荧光粉必须控制好  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂量。

当  $\text{Eu}^{2+}$  浓度较小时,荧光体中的发光中心数量少,因而发光较弱;随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加,发光中心增多, $\text{Eu}^{2+}$  吸收的能量增加,发光增强,而且随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加, $\text{Eu}^{2+}$  位置将相互靠近, $\text{Eu}^{2+}$  离子间相互作用增强,能量传递加快。当  $\text{Eu}^{2+}$  之间的能量传递速率与  $\text{Eu}^{2+}$  发射速率相同时, $\text{Eu}^{2+}$  的发光达到最大值。此后,随  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度进一步增加, $\text{Eu}^{2+}$  之间的能

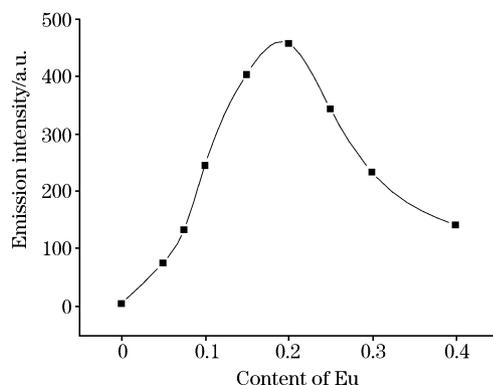


Fig. 5 Emission intensity of  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$  versus Eu content

量传递速率也将迅速增加,并超过  $\text{Eu}^{2+}$  的光发射速率,  $\text{Eu}^{2+}$  还未将光发射出去就发生能量的传递,使激发能通过晶格的迁移而消耗掉了,从而导致发光亮度的下降而发生浓度猝灭效应。本文合成了掺杂了  $\text{Eu}^{2+}$  的发光材料,很有实用意义,有关掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  的其他纳米材料可参阅文献[10]。

### 3 结 论

利用溶液燃烧合成方法在较低的温度下成功制备了纳米  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$  蓝色荧光粉。合成的产物纯净、颗粒细小且分布均匀,平均粒径约 30 nm。 $\text{Eu}^{2+}$  的掺入量对发光性能有显著影响,掺入量少则构成发光中心数目少,发光亮度低;掺入量多则又会引起浓度猝灭。纳米  $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : x\text{Eu}^{2+}$  蓝色荧光粉的  $\text{Eu}^{2+}$  离子的最佳掺入量为  $x=0.2$ 。

### 参 考 文 献

- [1] Rao R P. Journal of Luminescence, 2005, 113: 271.
- [2] Ronda C R. Journal of luminescence, 1997, 72-74: 49.
- [3] Bizarri G, Moine B. Journal of Luminescence, 2005, 113: 199.
- [4] Liu Ying-Liang, Shi Chun-Shan. Materials Research Bulletin, 2001, 36: 109.
- [5] Patil Kashinath C, Aruna S T, Mimani Tanu. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002, 6: 507.
- [6] Wang Shu Fen, Gu Feng, LÁ Meng Kai, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 394: 255.
- [7] Chander Harish, Haranath D, Shanker Virendra, et al. Journal of Crystal Growth, 2004, 271: 307.
- [8] Zhang Junying, Zhang Zhongtai, Tang Zilong, et al. Powder Technology, 2002, 126(2): 161.
- [9] Jeon Byung Soo, Hong Gun Young, Yoo Young Kil, et al. J. Electrochem. Soc., 2001, 148: H128.
- [10] ZHANG Xi-yan, JIANG Wei-wei, LIU Xue, et al(张希艳, 姜薇薇, 刘 学, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1560.

## Influence of $\text{Eu}^{2+}$ Content on the Spectral Characteristics of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ Phosphors

CHEN Zhe, XIE Hong, YAN You-wei\*

State Key Lab of Die and Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract** Nanocrystalline  $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : x\text{Eu}^{2+}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.4$ ) blue-emitting phosphor was successfully prepared by low-temperature combustion synthesis. The influence of different Eu content on the spectral characteristics of  $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : x\text{Eu}^{2+}$  was mainly investigated. The results of XRD and SEM analysis show that the sample is single phase and its average grain size is about 30 nm. The luminescence property of  $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : x\text{Eu}^{2+}$  phosphor is considerably influenced by  $\text{Eu}^{2+}$  concentration. In an appropriate  $\text{Eu}^{2+}$  doping concentration range, the intensity of the fluorescence of  $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : x\text{Eu}^{2+}$  was increased obviously with increasing the  $\text{Eu}^{2+}$  doping concentration, owing to adding the number of luminescent centers and enhancing the energy transfer between  $\text{Eu}^{2+}$  ions. The optimum emission intensity was reached at  $x=0.2$ . However, as the  $\text{Eu}^{2+}$  doping concentration was higher than 0.2, the intensity of the fluorescence was reduced, due to the concentration quenching occurrence.

**Keywords**  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ ; Combustion synthesis; Spectrum characteristics

\* Corresponding author

(Received Jan. 9, 2006; accepted Apr. 16, 2006)