

# Ba<sup>2+</sup> 对卤磷酸盐掺 Eu<sup>2+</sup> 荧光粉辐照特性的影响\*

束 嵘<sup>a, b)</sup> 周映雪<sup>b) \* \*</sup> 姬秉正<sup>c)</sup> 张新夷<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup>(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

<sup>b)</sup>(中国科技大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

<sup>c)</sup>(新疆工学院, 乌鲁木齐 830008)

**摘要** 在国家同步辐射实验室的时间分辨光谱站(U 10B 光束线)研究掺杂 Eu<sup>2+</sup> 的卤磷酸盐: (Ca, Sr, Ba)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl·Eu<sup>2+</sup> 样品和(Ca, Sr)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl·Eu<sup>2+</sup> 的真空紫外辐照特性、反射光谱. 前者在185nm 光的激发下, 60分钟内没有观察到明显的发光强度下降; 而后者在185nm 光的激发下, 15分钟内就可以观察到其450nm 发光的明显变化, 从强到弱, 直至完全消失. 测量了两种样品的反射谱(100nm 至400nm), 并根据 K-K 关系计算得出的吸收谱, 我们认为: 由于 Ba<sup>2+</sup> 的加入, 改变了晶格对称性, (O)<sup>-</sup> 色心的能级发生变化, 晶体对185nm 附近紫外光的吸收明显降低, 从而起到了耐185nm 辐照的作用.

**关键词** 卤磷酸盐, 紫外辐照, Eu<sup>2+</sup>, 色心

## 1 引 言

近几十年以来, 人们不断寻找新型高效节能荧光灯用荧光粉, 要求对汞离子的紫外发射有强的吸收, 并有效地转变成可见荧光发射, 还要在受到几千小时的紫外辐射和电子的轰击下, 能保持良好的稳定性和色度重现性<sup>[1]</sup>. 卤磷酸盐掺 Eu<sup>2+</sup> 晶体是一种十分重要的蓝色荧光粉. 我们研究掺 Eu<sup>2+</sup> 卤磷酸盐荧光粉的基质变化与辐照损伤的关系尤为重要.

## 2 实 验

(Ca, Sr, Ba)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl·Eu<sup>2+</sup> 和(Ca, Sr)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl·Eu<sup>2+</sup> 都是用高温固相反应方法制备<sup>[2,3]</sup>. 将一定摩尔量的 BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>和 SrCO<sub>3</sub>等原料充分混合、研磨后, 放入高温炉中灼烧, 取出冷却后, 经过处理得到卤磷酸盐晶体. 粉末压片后, 得到实验用样品.

在国家同步辐射实验室的 U 10B 线(时间分辨光谱站), 测量(Ca, Sr, Ba)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl·Eu<sup>2+</sup> 和(Ca, Sr)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl·Eu<sup>2+</sup> 晶体的耐辐照特性和反射光谱. 同步辐射从800MeV 储存环的弯铁处发射出来, 经 Seya 单色仪分光后得到可以应用的单色光源, 波长从50到700nm. 发光信号通过单色仪由 R456光电倍增管接收.

## 3 实验结果和讨论

(Ca, Sr, Ba)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl·Eu<sup>2+</sup> 样品在185nm 光的激发下, 利用记录仪监测其450nm 的发光, 60分钟内没有观察到明显的发光强度下降, 只是随着储存环束流强度(同步辐射的亮度)的降低而略有微小的变化, 而(Ca, Sr)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl·Eu<sup>2+</sup> 样品在185nm 光的激

\* 国家自然科学基金资助课题

\* \* 通讯联系人

发下, 15分钟内就可以观察到其450nm 发光的明显衰退, 直至完全消失. 说明含  $\text{Ba}^{2+}$  的卤磷酸盐具有耐185nm 紫外辐照的特性.

图1是  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{2+}$  和  $(\text{Ca}, \text{Sr})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{2+}$  的反射光谱. 从谱图上可以看到两种样品在185nm 附近的反射系数有明显的不同. 含  $\text{Ba}^{2+}$  的卤磷酸盐在185nm 附近的反射系数比不含  $\text{Ba}^{2+}$  的卤磷酸盐的高.

根据  $K-K$  关系, 计算得到吸收谱如图2所示. 在图2中, 可以看到含  $\text{Ba}^{2+}$  的卤磷酸盐在185nm 的吸收位于吸收带谷, 说明含  $\text{Ba}^{2+}$  的卤磷酸盐对185nm 附近光的吸收相对减弱.

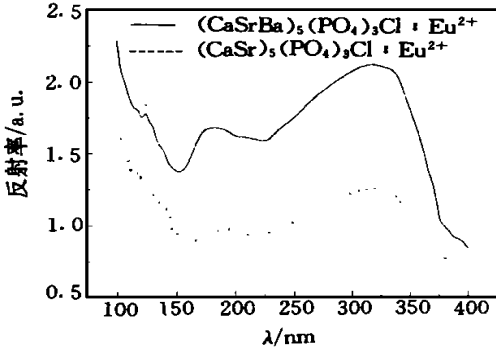


图1  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{2+}$  和  $(\text{Ca}, \text{Sr})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{2+}$  的反射光谱

Fig. 1 Reflection spectra of  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{2+}$  and  $(\text{Ca}, \text{Sr})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{2+}$ .

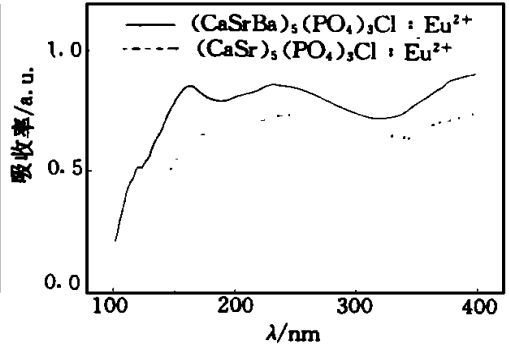


图2  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{2+}$  和  $(\text{Ca}, \text{Sr})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{2+}$  的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{2+}$  and  $(\text{Ca}, \text{Sr})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{2+}$ .

在卤磷酸盐中,  $\text{O}^{2-}$  替代  $\text{Cl}^-$  进入晶格形成  $(\text{O})^-$  色心,  $\text{Cl}^-$  的空位则形成  $(\text{V})^+$  色心, 它们分别在价带顶和在导带底附近形成局部能级. 在185nm 光的激发下, 掺  $\text{Eu}^{2+}$  卤磷酸盐中存在两个过程: 1)  $\text{Eu}^{2+}$  的基态电子被185nm 光直接激发到  $\text{Eu}^{2+}$  激发态的高振动能级, 然后通过无辐射多声子过程, 弛豫到激发态的最低振动能级, 由  $4f^65d-4f^7$  辐射跃迁给出  $\text{Eu}^{2+}$  的特征发光. 2)  $(\text{O})^-$  色心吸收185nm 光, 电子被激发到导带, 成为  $(\text{O})^0$  心; 激发到导带的电子被  $(\text{V})^+$  色心俘获,  $(\text{V})^+$  心变为  $(\text{V})^0$  心. 我们认为  $\text{Eu}^{2+}$  与  $(\text{O})^0$  心会形成复合体,  $\text{Eu}^{2+}$  的一个  $4f$  电子迁移到  $(\text{O})^0$  心上, 形成电荷迁移态. 随着185nm 光的激发, 产生的  $(\text{O})^0$  色心的数目越来越多, 使  $\text{Eu}^{2+}$  受激发处于电荷迁移态的几率越来越大, 出现  $\text{Eu}^{2+}$  的发光衰退.

吸收254nm 的光, 被  $(\text{V})^+$  色心俘获的电子得到释放, 电子通过无辐射跃迁回到  $(\text{O})^0$  色心, 重新转变为  $(\text{O})^-$  色心. 随着  $(\text{O})^0$  色心数目的减少,  $\text{Eu}^{2+}$  的发光逐渐增强.

$\text{Ba}^{2+}$  离子加入卤磷酸盐晶体后, 改变了晶格对称性, 使晶体的禁带宽度略有增大, 见图2,  $(\text{O})^-$  色心的能级发生变化. 在185nm 光的激发下,  $(\text{O})^-$  色心上的电子受激发到导带的几率较低, 产生  $(\text{O})^0$  色心的数量较少. 使  $\text{Eu}^{2+}$  离子受激发后处于电荷迁移态的几率降低, 观察到晶体对185nm 附近紫外光的吸收降低, 从而起到了耐185nm 辐照的作用.

## 4 结 论

185nm 激发掺 Eu<sup>2+</sup> 卤磷酸盐晶体, (O)<sup>-</sup> 色心吸收185nm 光, 电子被激发到导带, 成为(O)<sup>0</sup> 心; 激发到导带的电子被(V)<sup>+</sup> 色心俘获, (V)<sup>+</sup> 心变为(V)<sup>0</sup> 心. (O)<sup>0</sup> 色心与 Eu<sup>2+</sup> 的复合体形成电荷迁移态, 产生 Eu<sup>2+</sup> 受激发后不发光的现象, 使发光衰退. 当 Ba<sup>2+</sup> 离子加入卤磷酸盐晶体, 改变了晶格对称性, (O)<sup>-</sup> 色心的能级发生变化, 对185nm 附近紫外光的吸收明显降低, 起到了耐185nm 辐照的作用.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Keith H. Butler 著. 灯用荧光粉的工艺和理论, 复旦大学出版社, 1990: 7.  
 [ 2 ] 束 嵘等. 光电子·激光, 1995, 6( 增刊): 244.  
 [ 3 ] 束 嵘等. 发光学报, 1996, 17( 增刊): 28.

# Ba<sup>2+</sup> INFLUENCE TO THE RADIATION PROPERTIES OF Eu<sup>2+</sup> HALOPHOSPHATES

Shu Rong<sup>a, b)</sup> Zhou Yingxue<sup>b)</sup> Ji Bingzheng<sup>c)</sup> Zhang Xinyi<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup>(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

<sup>b)</sup>(National Synchrotron Radiation Laboratory of USTC, Hefei 230029)

<sup>c)</sup>(Engineering College of Xinjiang, Wulumuqi 830008)

## Abstract

The Eu<sup>2+</sup> halophosphates are studied in the time-resolved station(U10B) of the National Synchrotron Radiation Lab. The (Ca, Sr, Ba)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl · Eu<sup>2+</sup> and (Ca, Sr)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl · Eu<sup>2+</sup> samples are studied on the irradiation properties and the reflection spectra. Excited by the 185nm, the decrease of the emission intensity of (Ca, Sr, Ba)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl · Eu<sup>2+</sup> is not observed in 60 minutes; on the other hand, the emission intensity of (Ca, Sr)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl · Eu<sup>2+</sup> is observed to have a stronger decrease in 15 minutes. According to the reflection spectra of the two samples(from 100nm to 400nm), there is a large difference on 185nm between two samples. At the same time, in the absorption spectra got by the K-K relation, the absorption efficiency of two samples are different. We think: when the Ba<sup>2+</sup> is added into the sample, the crystal symmetry is changed, then the (O)<sup>-</sup> energy level changed. The 185nm excitation efficiency of the electron from (O)<sup>-</sup> center decreased. So it can resist the 185nm radiation.

**Key words** halophosphate, ultraviolet-radiation, Eu<sup>2+</sup>, color center