

文章编号: 1000-7032(2008)06-0979-05

BaAl₂O₁₉ 基质中 Eu²⁺ 的发光特性贺明睿¹, 肖林久^{2*}, 田彦文¹, 陈永杰², 杨瑞琴², 李文泽², 张丽清²

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 沈阳化工学院 应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 Eu²⁺ 掺杂的 BaAl₂O₁₉ 发光粉。通过 X 射线衍射 (XRD) 和荧光光谱对荧光粉的晶体结构和发光特性进行检测。结果表明: 制得的荧光粉为六方 BaAl₂O₁₉ 单相, 其发射光谱为一不对称的宽带发射峰, 是由三种晶格位置的 Eu²⁺ 所产生的不同峰值的发射峰叠加而成的。详细考察了晶化温度、Eu²⁺ 掺杂浓度和 Al³⁺ 含量的改变对 Eu²⁺ 进入不同晶格位置的影响。

关键词: BaAl₂O₁₉:Eu²⁺; 发光特性; 晶格位置

中图分类号: O614.33; O482.31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

铝酸盐是最重要的发光粉用基质材料之一, 由其作为基质掺杂 Eu, Ce, Tb, Mn 制得的荧光粉 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu, Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl₁₁O₁₉, BaAl₂O₁₉:Mn 已经被广泛应用于荧光灯和等离子显示器中^[1,2]。BaAl₂O₁₉ 是其中最早被研究的铝酸盐基质^[3], BaAl₂O₁₉ 属于 β-Al₂O₃ 结构, 是由镜面层和尖晶石结构单元交替堆砌成的一种层状结构。镜面层上的离子不是密排的, 每个晶胞的镜面上只含有一个 O²⁻ 离子和一个 Ba²⁺ 离子; 尖晶石结构单元由 Al³⁺ 和 O²⁻ 组成, 与镜面层相比, 结构较为紧密^[1,4]。掺杂 Eu²⁺ 的 BaAl₂O₁₉ 荧光粉经紫外光激发呈现一个很宽的发射带, 发射出蓝绿两种颜色的光。经研究这种较宽的发射是因为 Eu²⁺ 在 BaAl₂O₁₉ 基质中不只占据一种格位, 其中, 蓝光发射归属于 Eu²⁺ 取代镜面层上的 Ba²⁺ 位置, 绿光发射则是 Eu²⁺ 进入尖晶石结构所导致的^[5,6]。而 Eu²⁺ 对于不同格位的占据是可以相互转换的, 其发光颜色也可以在蓝绿之间变化。所以通过合成条件的考察和结构的变化来找到这种转换规律制备出不同颜色的荧光粉是很必要的。

本文采用溶胶-凝胶法制备了 Eu²⁺ 掺杂的 BaAl₂O₁₉ 荧光粉, 详细考察了晶化温度, Eu²⁺ 掺

杂浓度和 Al³⁺ 含量的变化对 Eu²⁺ 进入不同晶格位置的影响, 通过制备条件的改变达到控制发射带在蓝绿发射区变化的目的。

2 实 验

2.1 原料

氧化铕 (99.99%)、硝酸铝 (分析纯)、碳酸钡 (分析纯)、柠檬酸 (分析纯)、氨水 (分析纯)、浓硝酸 (分析纯)。

2.2 样品制备

所有样品均采用文献 [7] 中介绍的溶胶-凝胶法制备。按化学计量比准确称取所需的 Eu₂O₃、Al(NO₃)₃·9H₂O、BaCO₃ 及柠檬酸 (柠檬酸与金属离子的量比为 1:3:1)。将柠檬酸溶于水中, 制成柠檬酸溶液。将 Eu₂O₃ 用浓硝酸溶解制成 Eu(NO₃)₃ 溶液。将 BaCO₃、Al(NO₃)₃·9H₂O、Eu(NO₃)₃ 依次溶于柠檬酸溶液中, 调节 pH 值, 放入水浴中 80℃ 加热, 搅拌, 直至成为凝胶为止。将凝胶取出置于干燥箱内 200℃ 恒温干燥 2 h 得到多孔蓬松体, 研磨得到前驱体粉末。将前驱体粉末先在 800℃ 预焙烧 4 h 再放入一定温度的还原气氛中晶化 2 h 制得发光粉样品。

2.3 检测

采用德国 Bruker D8 X 射线衍射 (XRD) 仪测定样品的物相结构; 日立 F-4600 型荧光分光光度

收稿日期: 2008-09-25; 修订日期: 2008-11-10

基金项目: 辽宁省科技攻关项目基金 (2006223004); 辽宁省教育厅优秀科技人才基金 (2006R42) 资助项目

作者简介: 贺明睿 (1980-), 女, 辽宁沈阳人, 博士研究生, 主要从事稀土发光材料的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: xl09@163.com

计测定样品的激发光谱和发射光谱。

3 结果与讨论

3.1 BaAl₂O₁₉:Eu 的激发光谱和发射光谱

图 1 给出了在 1 300 °C 晶化 2 h 制得的 BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 的激发光谱和发射光谱。

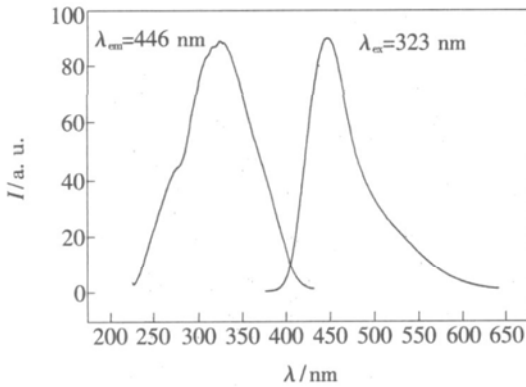


图 1 BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 的激发光谱和发射光谱

Fig 1 Excitation and emission spectra of BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1}.

在 446 nm 波长监测下, BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 的激发光谱呈现 225~425 nm 波长范围的宽带谱, 属于 Eu²⁺ 的 f-d 跃迁, 最大激发峰值位于 323 nm。

用 323 nm 波长激发样品得到 BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 的发射光谱。光谱为峰值位于 446 nm 的不对称宽带发射, 属于 Eu²⁺ 的 4f⁷5d → 4f⁷(⁸S_{7/2}) 允许跃迁发射。通常情况下, Eu²⁺ 离子的跃迁发射表现为对称的高斯分布, 即对称的发射峰, 因此 BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 的不对称发射峰可能是由于存在两种或两种以上的不同晶格环境的 Eu²⁺ 发光中心, 产生多个不同的发射峰叠加而成的结果。

为证实上述猜测, 将 BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 的发射光谱进行高斯曲线拟合, 得到了如图 2 所示的结果。从图中可以看出, 构成 BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 的不对称宽发射谱带可解析得到三个发射峰, 其中强度最强的发射峰位于 438 nm, 另两个强度较弱的发射峰分别位于 462 nm 和 511 nm。若将这三个发射峰所对应的发光中心分别记为 EuI、EuII 和 EuIII 发光中心, 参考类似基质的研究报道^[5,6,8], EuI 中心是 Eu²⁺ 占据镜面层上 Ba²⁺ 位置, EuII 归属于 Eu²⁺ 占据镜面层上的氧中间位, 而位于 511 nm 的发光 (EuIII) 则由 Eu²⁺ 占据尖晶石结构中的 Al³⁺ 空位所产生的。

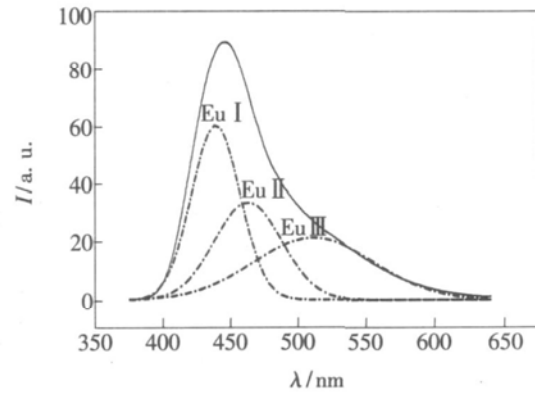


图 2 BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 的高斯拟合图谱

Fig 2 Gaussian fit of the emission spectra of BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1}.

3.2 晶化温度对 BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 荧光粉结构及发光性能的影响

3.2.1 晶化温度对 BaAl₂O₁₉:Eu 荧光粉结构的影响

图 3 为不同温度晶化得到的 BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。样品在 1 100 °C 晶化 2 h 开始出现晶相, 但没有观察到 BaAl₂O₁₉ 相, 主要是 BaAl₂O₄ 和 Al₂O₃ 相; 经 1 150 °C 晶化 2 h 产物的晶相主要是 BaAl₂O₁₉, 样品中仍存在少量 BaAl₂O₄ 相; 晶化温度达到 1 200 °C, BaAl₂O₄ 等杂相消失, 形成了 BaAl₂O₁₉ 单相产物。进一步提高晶化温度, 产物的晶相没有变化, 1 350 °C 的晶化产物, 仅衍射强度略有提高, 说明 1 200 °C 样品已晶化完全, 结晶化程度随温度的升高而增强。X 射线衍射图结果表明, 制备的 BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 样品为 BaAl₂O₁₉ 相, 属于六方晶系, 具有空间群 P6₃mmc 结构。

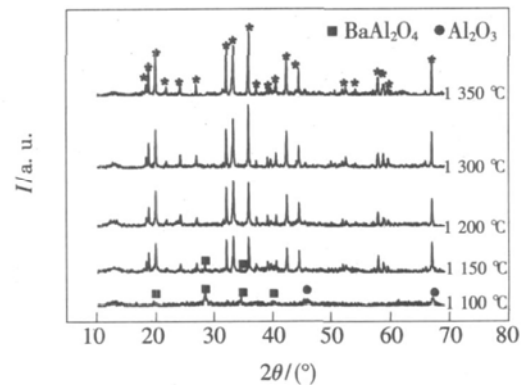


图 3 BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} 样品在不同温度下晶化的 XRD 图谱

Fig 3 XRD patterns of BaAl₂O₁₉:Eu_{0.1} crystallized at different temperatures

3 2 2 晶化温度对 BaA₁₂O₁₉:Eu 荧光粉发光性能的影响

晶化温度对产物晶相的影响实际上决定了中心离子 Eu²⁺ 进入晶格中的位置和数目, 从而影响发光性能。图 4 是在不同温度下晶化制得的 BaA₁₂O₁₉:Eu_{0.1} 样品的发射光谱。由图可见晶化温度的提高对 Eu²⁺ 的发光是有利的。随晶化温度的升高, BaA₁₂O₁₉:Eu_{0.1} 的发光亮度明显增加, 这与上述晶化温度对样品结构影响状况一致。晶化温度很低时, 样品的结构主要包含 A₁₂O₃ 和 BaA₁₂O₄ 晶相, Eu²⁺ 不能形成有效的发光中心; 随着晶化温度的升高, BaA₁₂O₁₉ 基质相形成, 结晶度提高, 发光亮度提高。从图 4 还可以看到, 晶化温度的不同, 除对产物发光强度有影响外, 发射峰的峰形也有相应变化。随温度的升高, 438 nm 处主发射峰强度有较明显增强, 而 511 nm 的发射峰强度的增强幅度较小, 晶化温度高于 1 300 °C 这一发射峰的强度有大幅下降。这表示晶化温度使 Eu²⁺ 的三处发光中心对发光强度的贡献不同。

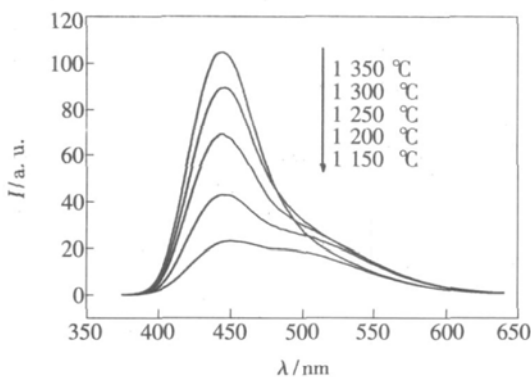


图 4 在不同温度下晶化 BaA₁₂O₁₉:Eu_{0.1} 样品的发射光谱

Fig 4 Emission spectra of BaA₁₂O₁₉:Eu_{0.1} samples crystallized at different temperatures

为了详细考察晶化温度对 BaA₁₂O₁₉ 基质中 Eu²⁺ 的三处发光中心相对发光强度的影响, 分别对不同温度晶化制得样品的发射光谱进行高斯曲线拟合, 将各发光中心的积分面积与整个发射光谱的积分面积比定义为该发光中心的相对发光强度, 得到 EuI、EuII、EuIII 三处发光中心的相对发光强度随晶化温度变化的曲线图 (图 5)。从图中可见 EuI 和 EuII 发光强度随晶化温度的升高而增强, 而 EuIII 的发光强度则随晶化温度的升高而逐渐减弱, 说明晶化温度的不同能导致 Eu²⁺ 进入 BaA₁₂O₁₉ 基质中三种晶格位置的比例不同, 而

这种晶化温度导致的晶格位置之间的相互转换可以认为是由于 Eu²⁺ 进入不同晶格位置需要的择位能不同产生的^[9]。晶化温度较低时, Eu²⁺ 离子会优先进入择位能较低 Eu III 位, 温度提高后 Eu²⁺ 能够获得足够的能量移动到镜面层, 且晶化温度越高, 进入镜面层中 (EuI 和 EuII) 的 Eu²⁺ 比例越大, 蓝光区域发光越强, 发出的绿光越弱。所以结晶温度的提高更利于 Eu²⁺ 占据镜面层中 Ba²⁺ 位置 (EuI) 和氧中间位 (EuII) 而发光, 不利于 Eu²⁺ 占据 A¹⁺ 空位 (EuIII)。

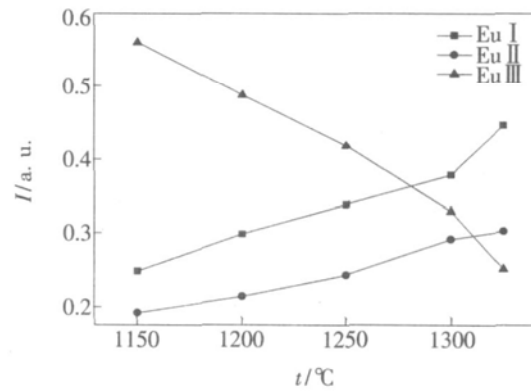


图 5 晶化温度对 EuI、EuII、EuIII 三种发光中心的相对发光强度的影响

Fig 5 Relative emission intensity of EuI, EuII and EuIII as a function of crystallization temperature

3 3 Eu²⁺ 掺杂量对 BaA₁₂O₁₉:Eu²⁺ 荧光粉发光性能的影响

为了考察 Eu²⁺ 离子的浓度对发光强度的影响, 制备一系列不同 Eu²⁺ 掺杂浓度的 BaA₁₂O₁₉ 荧光粉, Eu²⁺ 的浓度在 6% ~ 14% 之间, 样品在 1 350 °C 晶化 2 h。图 6 是在 323 nm 激发下样品的发射峰强度和发射峰位置随 Eu²⁺ 掺杂浓度的变化情况。从图中可以看出, BaA₁₂O₁₉:Eu 的

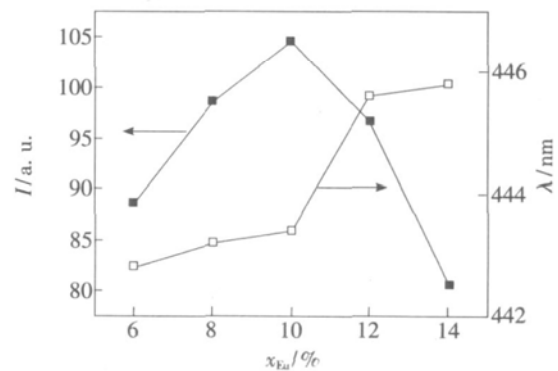


图 6 Eu²⁺ 浓度 (x) 对 BaA₁₂O₁₉:Eu_x 发射峰强度及位置的影响

Fig 6 Intensity and position of emission peak of BaA₁₂O₁₉:Eu as a function of Eu²⁺ concentration (x).

射峰强度在一定范围内,随 Eu^{2+} 离子浓度的增加而增强,最大发射强度在 Eu^{2+} 浓度为 10% 时实现。继续增加 Eu^{2+} 离子的浓度,发光强度反而减弱。样品发射峰的峰位则随 Eu^{2+} 掺杂浓度的增大从 442.8 nm 向长波方向红移至 445.8 nm。这种偏移可能是由于 Eu^{2+} 在 EuI、EuII、EuIII 三种晶格位置中的比例不同造成的。随 Eu^{2+} 离子浓度的增强,进入 EuI 晶格中的 Eu^{2+} 相对减少,发光强度的增加幅度较 EuII、EuIII 发光强度增幅小,导致发射峰的峰位红移。

3.4 Al^{3+} 含量对 $\text{BaAl}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 荧光粉结构及发光性能的影响

Stevell^[8] 认为 BaAl_2O_9 是一种非化学计量化合物,它由富钡相 $1.30\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 和贫钡相 $0.82\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 组成,能够在相当宽的 Ba/Al 范围内形成其单相。为了考察 Al^{3+} 含量的变化对样品结构及发光特性的影响。我们固定 Ba/Eu 含量不变,改变 Al^{3+} 的添加量,在 1350 °C 晶化 2 h 制得不同 $\text{Al}^{3+}/(\text{Ba}^{2+} + \text{Eu}^{2+})$ 值的样品,将 $\text{Al}^{3+}/(\text{Ba}^{2+} + \text{Eu}^{2+})$ 值设为 x , x 分别为 9, 10, 11, 12, 13。

结果表明: x 分别为 9, 10, 11, 13 时制得样品的 XRD 图与 x 为 12 制得样品的 XRD 图并无区别,仅随 x 值变化晶胞参数在小范围内变化,参见表 1。可以认为 x 在 9~13 范围内均可得到 BaAl_2O_9 相晶体结构。

表 1 不同 Al^{3+} 含量制得样品的晶胞参数比较

Table 1 Comparison between the cell parameters of samples with different Al^{3+} content

x	Cell parameter	
	a	c
9	0.5593	2.2781
10	0.5592	2.2776
11	0.5592	2.2775
12	0.5590	2.2742
13	0.5589	2.2724

图 7 为 Al^{3+} 含量 (x) 不同制得样品的发射光谱图。可以注意到 x 值的变化对发射峰的峰位及

强度均有影响。 x 为 10 样品位于 438 nm 左右的蓝光发射强度最强。随 x 值增大,蓝光发射峰强度减弱, x 为 13 时蓝光发射强度最弱而 511 nm 的绿光发射强度增强。正是由于绿光发射的出现导致发射峰峰位随 x 值增大向长波方向红移。通过半峰全宽的计算可以更清楚地看到绿光发射随 x 值的变化情况。如插图, x 值越大,半峰全宽越大,也就是说绿光发射强度越强。因此 Al^{3+} 含量的减小可降低绿光发射,有效增强蓝光发射。

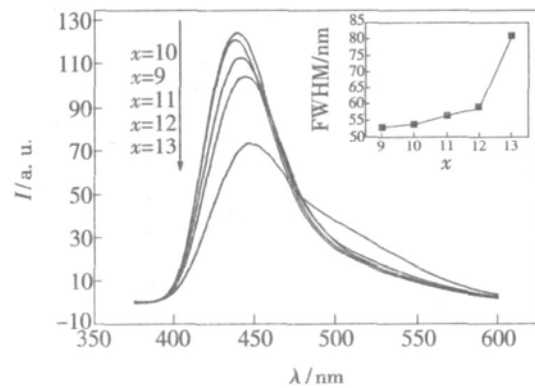


图 7 不同铝含量 (x) 制得样品的发射光谱图

Fig 7 Emission spectra of samples with different Al^{3+} content

4 结 论

(1) $\text{BaAl}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ 在 323 nm 波长激发下得到峰值位于 446 nm 的不对称宽带发射,经高斯曲线分峰拟合,该发射带是由三个谱带叠加得到的,推测 Eu^{2+} 在 BaAl_2O_9 基质中占有三种晶格位置,其在三种格位所产生的发射峰位置分别位于 438, 462, 511 nm。

(2) 经 1200 °C 晶化 2 h 即可得到 BaAl_2O_9 单相产物。随晶化温度的升高,438 nm 处主发射峰强度有较明显增强,而 511 nm 的发射峰强度逐渐减弱。

(3) Eu^{2+} 掺杂量从 6% 增加至 14%,发射峰峰位从 442.8 nm 向长波方向红移至 445.8 nm,发射强度先增强后减弱,最佳掺杂浓度为 10%。

(4) 铝含量即 $\text{Al}^{3+}/(\text{Ba}^{2+} + \text{Eu}^{2+})$ 值在 9~13 范围内均可得到 BaAl_2O_9 相晶体结构。随 Al 含量的减小,发射光谱半峰全宽减小,511 nm 发射减小,438 nm 发射增强。

参 考 文 献:

- & *Technology* (材料科学与工艺), 2002, **10**(2): 213-218 (in Chinese).
- [2] Sohn K S, Park E S, Kim C H, *et al* Photoluminescence behavior of BaAl₂O₁₉:Mn phosphor prepared by pseudocombinatorial chemistry method [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**(11): 4368-4373
- [3] Verstege J M P J, Stevels A L N. The relation between crystal structure and luminescence in β -alumina and magnetoplumbite phases [J]. *J. Lum. in.*, 1974, **9**(5): 406-414
- [4] Zhai Yanqing, Li Yongdan, Meng Ming. Catalytic combustion over hexaaluminate catalysts [J]. *Chin. Rare Earths* (稀土), 2004, **25**(5): 58-63 (in Chinese).
- [5] Smets B M I, Verlinden J G. The luminescence properties of Eu²⁺ and Mn²⁺-doped Barium hexaaluminates [II]. *Materials Research Bulletin*, 1986, **21**(11): 1305-1310
- [6] Kutty T R N, Nayak M. Metastable phase relations and europium (II) luminescence of Barium hexaaluminates prepared by gel to crystallite conversion [J]. *Materials Research Bulletin*, 1995, **30**(3): 325-333
- [7] Xiao Linjiu, Zhang Baoyan, Qiu Guaming *et al* Crystallization process for precursor of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu prepared by sol-gel method [J]. *J. Chin. Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2005, **33**(3): 272-275 (in Chinese).
- [8] Stevels A L N. Effect of non-stoichiometry on the luminescence of Eu²⁺-doped aluminates with the β -alumina-type crystal structure [J]. *J. Lum. in.*, 1978, **17**(1): 121-133
- [9] Lin Yuanhua, Nan Cewen, Wang Haifeng *et al* Studies on energy transfer of Eu²⁺ ions in the Sr₄Al₄O₂₅-based phosphor [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2004, **33**(6): 606-608 (in Chinese).

Luminescence Properties of Eu²⁺ in BaAl₂O₁₉ Matrix

HE Ming-rui¹, XIAO Lin-jiu², TIAN Yan-wen¹, CHEN Yong-jie²,
YANG Rui-qin², LI Wen-ze², ZHANG Li-qing²

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. School of Applied Chemistry, Institute of Chemical Technology, Shenyang 110004, China)

Abstract Eu²⁺ doped BaAl₂O₁₉ phosphors were prepared by using the sol-gel method and their structure and luminescence properties were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis and fluorescence spectrometry. The results showed that a single hexagonal BaAl₂O₁₉ crystal structure was synthesized and the emission spectrum of BaAl₂O₁₉:Eu exhibited a broad asymmetric band, which was composed of three emission peaks at 438, 462, 511 nm, respectively. The position and intensity of emission band were affected by crystallization temperature, Eu²⁺ concentration and Al³⁺ content. With crystallization temperature increasing, the emission intensity of 438 nm significantly increased, but the emission intensity of 511 nm decreased. With Eu²⁺ concentration increasing, the emission peak shifted to longer wavelength. The optimum concentration of Eu²⁺ was 10%. The emission intensity increased effectively in blue light region and decreased in green light region by Al³⁺ content reducing.

Key words BaAl₂O₁₉:Eu²⁺; luminescence properties; lattice position