

DOI: 10.3969/j.issn.1674-5663.2015.04.009

铕离子掺杂焦磷酸镁钡荧光粉的合成及其对发光性能的影响

龚焱良, 李翠金*, 罗俊贤, 舒绪刚, 李孟豪, 周红军, 周新华, 周萌, 刘其海
(仲恺农业工程学院 化学化工学院, 广东 广州 510225)

摘要: 采用高温固相法在碳块还原下制备了铕离子掺杂焦磷酸镁钡荧光粉: $\text{BaNaMgP}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$, 并对样品的结构、荧光性能以及不同浓度 Eu^{2+} 掺杂对样品发光性能的影响进行了研究. X-射线衍射分析表明 Eu^{2+} 的掺入没有改变 BaMgP_2O_7 的基质晶相, 合成的荧光粉为纯相; 荧光光谱分析表明该荧光粉的最大激发及发射波长分别为 300 和 400 nm; 且 Eu^{2+} 的掺杂浓度为 4% 时该荧光粉具有最佳发光强度.

关键词: 高温固相法; 光致发光; Eu^{2+} 掺杂; 焦磷酸镁钡; 荧光粉

中图分类号: O611.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-5663(2015)04-0040-04

Preparation and luminescence properties of Eu^{2+} doped $\text{BaNaMgP}_2\text{O}_7$ phosphors

GONG Yiliang, LI Cuijin*, LUO Junxian, SHU Xugang, LI Menghao, ZHOU Hongjun,
ZHOU Xinhua, ZHOU Meng, LIU Qihai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

Abstract: Eu^{2+} doped $\text{BaNaMgP}_2\text{O}_7$ phosphors were prepared under carbon-reduction by a solid-state reaction at high temperature. The structure characterization, luminescence spectra and the influence of Eu^{2+} doping concentration over the luminous intensity were investigated. From the powder X-ray diffraction (XRD) analysis, the formation of single-phased BaMgP_2O_7 with a monoclinic structure was confirmed. In the photoluminescence spectra, the $\text{BaNaMgP}_2\text{O}_7: \text{Eu}$ phosphor were excited at 300 nm and emitted at 400 nm, respectively. The optimum doping concentration of Eu^{2+} ions in $\text{BaNaMgP}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ excited at 300 nm wavelength is 4%.

Key words: high temperature solid-state reaction; photoluminescence; Eu^{2+} doping; Barium magnesium phosphate; phosphor

白光 LED 因其低能耗、无污染和寿命长等优点被誉为第四代照明光源, 具有非常广阔的应用前景. 目前工业上广泛采用的 LED 获得白光的方式是“芯片+荧光粉”. 其中“蓝光芯片+黄色荧光粉”和“紫光芯片+红绿蓝三基色荧光粉”这两种组合方式因成本相对较低, 容易操作而成为主流方式^[1-2]. 因而研制可被紫外光激发的稀土三基色荧光粉成为研究 LED 白光的热点. 稀土离子 Eu^{2+} 作激活剂在荧光粉中占据一个格位的发射光谱通常是由 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁引起的, 谱图表现为宽带峰. 并且 Eu^{2+} 中 5d 轨道的能量取决于 Eu^{2+} 在基质中的

配位环境, 因而 Eu^{2+} 的发射可以随不同基质从蓝光调节到红光^[3-5]. 此外, $4f \rightarrow 5d$ 跃迁是宇称允许的电偶极跃迁, 在某些基质中 Eu^{2+} 的吸收和发射具有很高的效率, 故 Eu^{2+} 作激活剂的荧光粉是一类具有良好应用前景的光致发光材料^[6-7]. 焦磷酸盐是荧光粉众多基质体系中的一类, 其合成温度低、化学性质稳定, 它本身不发光, 但在真空紫外区有较强的吸收, 可以把吸收的能量传递给激活离子, 发出较强的光^[8]. 虽然焦磷酸盐作基质具有众多优点, 但关于该基质的相关报道非常少^[9-10]. 本试验选取焦磷酸镁钡为基质, 掺杂 Eu^{2+} 做激活

收稿日期: 2015-09-19

基金项目: 广东省普通高校青年创新人才(KA1514966)、广东省大学生创新创业训练计划(201411347035)资助项目.

作者简介: 龚焱良(1992-), 男, 广东梅州人, 2012 级材料化学专业本科生. * 通信作者: lieuijinde@163.com

剂,制备一系列不同掺杂浓度的 $\text{BaNaMgP}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} 荧光粉,探索 Eu^{2+} 的掺杂浓度对基质的晶体结构以及荧光性能的影响,希望能为后续研究及应用提供参考.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

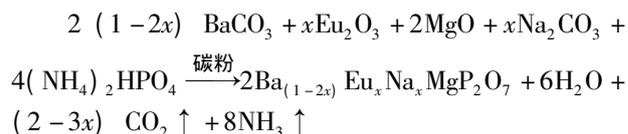
SSX-12-16 箱式高温电阻炉,上海顺龙电炉厂. F-7000 荧光光谱仪,日本日立公司. D-MAX 2200 VPC X 射线衍射仪,日本 RIGAKU 公司.

碳酸钡、氧化镁、磷酸氢二铵和碳酸钠,均为分析纯,广东光华化学试剂厂. 氧化铕,纯度 99.99%,广东珠江稀土有限公司.

1.2 高温固相法制备铕离子

掺杂焦磷酸镁钡荧光粉: $\text{Ba}_{(1-2x)}\text{Na}_x\text{MgP}_2\text{O}_7$: $x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉 ($x = 0.5\%$ 、 1% 、 2% 、 3% 、 4% 、 5% 、 6%).

反应方程式 1:



实验步骤: ① 根据化学方程式 1 (其中 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 由于易分解挥发,其质量需要比理论计算值过量 10% ~ 20%), 计算 $\text{Ba}_{(1-2x)}\text{Na}_x\text{MgP}_2\text{O}_7$: $x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的各原料用量 (表 1), 在精度为万分之一的电子天平上准确称取各反应原料 BaCO_3 、 Eu_2O_3 、 MgO 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 Na_2CO_3 , 置于玛瑙研钵中均匀研磨 10 ~ 15 min. ② 将混合均匀的粉末样品倒入氧化铝坩埚中, 加入碳粉还原, 在高温电阻炉中 500 °C 预烧 4 h. ③ 将预烧后的粉末重新研磨并混合均匀后倒入氧化铝坩埚中, 在高温电阻炉中 900 °C 烧结 6 h. ④ 自然冷却后取出样品充分研磨即可得荧光粉产品.

表 1 反应物的用量配比

Table 1 Dosage of reactants

掺杂浓度 Doping concentration / %	BaCO_3 / g	Na_2CO_3 / g	Eu_2O_3 / g	MgO / g	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ / g
0.5	0.781 5	0.001 1	0.003 5	0.161 2	1.162 1
1.0	0.773 6	0.002 1	0.007 0	0.161 2	1.162 1
2.0	0.757 8	0.004 2	0.014 1	0.161 2	1.162 1
3.0	0.742 0	0.006 4	0.021 1	0.161 2	1.267 7
4.0	0.726 2	0.008 5	0.028 2	0.161 2	1.267 7
5.0	0.710 4	0.010 6	0.035 2	0.161 2	1.267 7
6.0	0.521 0	0.009 5	0.031 7	0.120 9	0.990 4

1.3 样品的表征

1.3.1 X 射线衍射测试 采用 D-MAX 2200 VPC 型 X 射线衍射仪对样品进行物相表征. 测试条件: 铜靶 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), 工作电流 40 mA, 工作电压 40 kV, 扫描角度 10 ~ 80°, 扫描速度为 10°/min. 将所测得的 XRD 数据与标准衍射卡 (JCPDS-500363 MgBaP_2O_7) 对照进行定性分析.

1.3.2 荧光光谱分析测试 采用 FLS920 组合式荧光寿命与稳态荧光光谱仪测试荧光粉的激发及发射光谱, 激发光源为 450 W 氙灯.

2 结果与分析

2.1 $\text{Ba}_{(1-2x)}\text{Na}_x\text{MgP}_2\text{O}_7$: $x\text{Eu}^{2+}$ 的结构分析

结晶的 BaMgP_2O_7 基质属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数为: $a = 5.48 \text{ \AA}$, $b = 8.56 \text{ \AA}$, $c = 12.63 \text{ \AA}$, $\beta = 91.3^\circ$ and $V = 593.4 \text{ \AA}^3$ [10]. 1 个 Ba^{2+} 与来自 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 的 8 个氧离子配位, 1 个 Mg^{2+} 与 6 个

氧离子配位. Eu^{2+} (1.25 \AA) 具有和 Ba^{2+} (1.42 \AA) 相近的离子半径, 因而 Eu^{2+} 掺杂入 BaMgP_2O_7 基质后占据 Ba^{2+} 的格位, 与来自 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 反离子的 8 个氧离子形成 8 配位. Eu^{2+} 掺杂浓度为 0.5% ~ 6% 的 $\text{BaNaMgP}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} 荧光粉样品具有类似的 XRD 谱图, 而且掺杂后样品衍射峰的峰位和形状与基质晶体 BaMgP_2O_7 的标准衍射卡片 (No. 500363) 基本一致 (图 1). 表明 Eu^{2+} 离子的掺杂浓度在 0.5% ~ 6% 范围内未影响基质原来的晶体结构, 所制得的样品为单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群的纯相.

2.2 $\text{Ba}_{(1-2x)}\text{Na}_x\text{MgP}_2\text{O}_7$: $x\text{Eu}^{2+}$ 的荧光光谱分析

荧光光谱测试表明 $\text{BaNaMgP}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} 在 285 ~ 340 nm 的宽波长范围内具有吸收, 能被深 UV 和近 UV 光激发, 最大吸收波长为 300 nm, 此激发带可以归因于 Eu^{2+} 典型的 $4f^7 ({}^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow (4f^6 5d^1)$ 跃迁^[10-12]. $\text{BaNaMgP}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} 在 350 ~ 475 nm 的宽

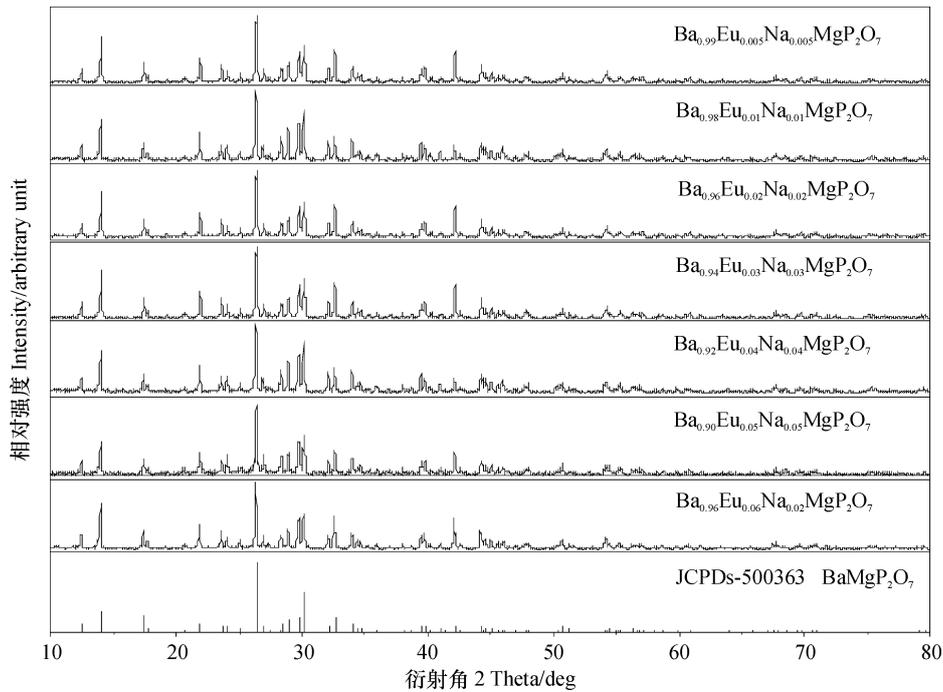


图 1 碳粉还原下 $Ba_{(1-2x)}Na_xMgP_2O_7: xEu^{2+}$ 的 XRD 谱图
 Fig. 1 The XRD patens of $Ba_{(1-2x)}Na_xMgP_2O_7: xEu^{2+}$

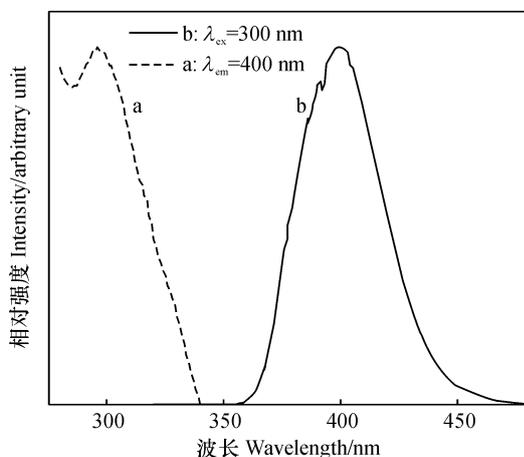


图 2 $Ba_{0.92}Eu_{0.04}Na_{0.04}MgP_2O_7$ 强度归一化的激发和发射光谱图

Fig. 2 The intensity normalized excitation and emission spectra of $Ba_{0.92}Eu_{0.04}Na_{0.04}MgP_2O_7$ phosphor

波长范围内具有发射, 最大发射波长为 400 nm. 此发射带可以归因于 Eu^{2+} 取代 Ba^{2+} 的格位后宇称允许的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁^[10] (图 2). Eu^{2+} 在 300 nm 波长激发下, 不同 Eu^{2+} 掺杂浓度的 $Ba_{(1-2x)}Na_xMgP_2O_7: xEu^{2+}$ 荧光粉具有相似的发射峰形状和位置, 但发射峰强度发生变化. 当 Eu^{2+} 掺杂浓度较低时, 发射峰强度随着掺杂浓度的增加而提高, 当 Eu^{2+} 掺杂浓度为 4% 时发射峰强度达到最大, 当掺杂浓度高于 4% 时发射峰强度反而下降 (图 3). 当 $x > 4\%$ 时, 荧光粉的发光强度反而下

降这种现象可能是因为随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增大, 掺杂离子之间的距离变短, 离子之间的相互作用增强, 产生了浓度淬灭所引起的. 根据文献公式 $R_c = 2 (3V/4\pi X_c Z)^{1/3}$ ^[10] 可以计算 Eu^{2+} 在 $BaNa-MgP_2O_7: Eu^{2+}$ 中产生浓度淬灭的临界距离 R_c , 公式中 V 表示该荧光粉的晶胞体积, $V = 593.4 \text{ \AA}^3$; X_c 表示该荧光粉中 Eu^{2+} 的临界淬灭浓度, $X_c = 0.04$; Z 表示单胞中的分子数量, $Z = 4$. 粗略计算得到 Eu^{2+} 产生浓度淬灭的临界距离 $R_c = 19.2 \text{ \AA}$.

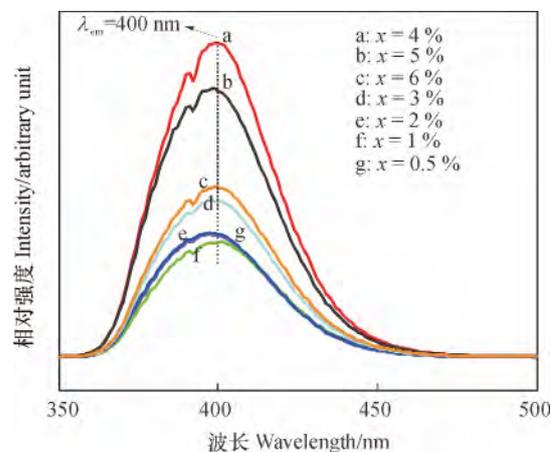


图 3 $Ba_{(1-2x)}Na_xMgP_2O_7: xEu^{2+}$ 的发射光谱图

Fig. 3 The emission spectrum of $Ba_{(1-2x)}Na_xMgP_2O_7: xEu^{2+}$

3 讨论与小结

以高温固相法在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 6 h, 碳粉还原条件

下合成了不同 Eu^{2+} 掺杂浓度的 $\text{Ba}_{(1-2x)}\text{Na}_x\text{MgP}_2\text{O}_7$: $x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.5\%, 1\%, 2\%, 3\%, 4\%, 5\%, 6\%$) 荧光粉. 并对荧光粉进行 X-射线衍射测试和荧光光谱分析测试, 通过与标准卡片进行比对分析, 得出不同浓度的 Eu^{2+} 的掺杂没有影响 BaMgP_2O_7 基质的晶体结构. 光谱测试表明当 Eu^{2+} 掺杂浓度较低时, 发射峰强度随着掺杂浓度的增加而提高, 当 Eu^{2+} 掺杂浓度为 4% 时发射峰强度达到最大, 当掺杂浓度高于 4% 时发射峰强度反而下降. 当 $x > 4\%$ 时, 荧光粉的发光强度下降这种现象可能是因为随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增大, 掺杂离子之间的距离变短, 离子之间的相互作用增强, 产生了浓度淬灭所引起的. 粗略计算得到 Eu^{2+} 产生浓度淬灭的临界距离 $R_c = 19.2 \text{ \AA}$.

参考文献:

- [1] MIKAMI M, KIJIMA N. 5d Levels of Rare-earth Ions in Oxynitride/Nitride Phosphors: to What Extent is the Idea Covalency Reliable[J]. *Opt Mater*, 2010, 33(2): 145-148.
- [2] YIM D K, SONG H J, CHO I S, et al. A Novel Blue Emitting NaSrPO_4 : Eu^{2+} Phosphor for Near UV based White Light-emitting-diodes[J]. *Mater Lett*, 2011, 65(11): 1666-1668.
- [3] KIM J S, JEON P E, CHOI J C, et al. Emission color variation of M_2SiO_4 : Eu^{2+} ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) phosphors for light-emitting diode[J]. *Solid State Commun*, 2005, 133(3): 187-190.
- [4] DORENBOS P. Energy of the first $4f^7 - 4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds[J]. *J Lumin*, 2003, 104(4): 239-260.
- [5] XIA Z G, LIU R S, HUANG K W, et al. $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}$: Eu^{2+} : a green-emitting oxyfluoride phosphor for white light-emitting diodes[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(30): 15183-15189.
- [6] XIA Z G, WANG X M, WANG Y X, et al. Synthesis, structure, and thermally stable luminescence of Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Ln}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ and Lu) host compounds[J]. *Inorg Chem*, 2011, 50(20): 10134-10142.
- [7] XIA Z G, SUN J Y, Du H Y, et al. Luminescence of Eu^{2+} in alkali earth chlorosilicate phosphor and their color-tunable properties[J]. *Opt Mater*, 2006, 28(5): 524-529.
- [8] 闵宇霖, 李进, 郝仕油. 磷酸盐绿色荧光粉制备过程中的几个问题[J]. *江西化工*, 2003(1): 44-46.
- [9] 王惠琴, 胡建国, 余兴海, 等. 焦磷酸铈: 铕(II)的晶体形貌与发光性能的关系[J]. *复旦学报: 自然科学版*, 1984, 23(3): 259-266.
- [10] KIM Y K, CHOI S, JUNG H K. Photoluminescence properties of Eu^{2+} and Mn^{2+} -activated BaMgP_2O_7 as a potential red phosphor for white-emission[J]. *J Lumin*, 2010, 130(1): 60-64.
- [11] XIA Z G, MIAO S H, CHEN M Y, et al. Structure, Crystallographic Sites, and Tunable Luminescence Properties of Eu^{2+} and $\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^{+}$ -Activated Phosphors[J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(16): 7684-7691.
- [12] ZHOU W L, HAN J, ZHANG X J, et al. Synthesis and photoluminescence properties of a cyan-emitting phosphor $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Eu^{2+} for white light-emitting diodes[J]. *Opt Mater*, 2015, 39(1): 173-177.

【责任编辑 林江娇】

本刊荣膺“第五届广东省特色科技期刊”

为加强交流、树立榜样,提高影响力,促进我省科技期刊的创新发展,进一步提高科技期刊的办刊质量和水平,近日,广东省科学技术期刊编辑学会组织开展了广东省科技期刊评优活动. 本刊被评为“第五届广东省特色科技期刊”,这是对本刊办刊水平的肯定和鼓励.

