



## 助熔剂法制备的 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{n+}(n=2,3)$ 的发光特性

徐进章 张志华 王育华\*

(兰州大学物理科学与技术学院功能与环境材料研究所, 兰州 730000)

关键词: 助熔剂; UV/VUV;  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{n+}(n=2,3)$ ; 荧光粉

中图分类号: O614.31; O614.51; O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0913-04

### Photoluminescence of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{n+}(n=2,3)$ Phosphor Synthesized by Flux Method

XU Jin-Zhang ZHANG Zhi-Hua WANG Yu-Hua\*

(Departmental of materials science, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

**Abstract:**  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{n+}(n=2,3)$  was synthesized by solid state reaction using  $\text{H}_3\text{BO}_3$  as a flux at 1400 °C for 4 hours. And their luminescent properties was investigated under UV and VUV excitation. Strong pure blue emission due to  $d-f$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  was observed in  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  both in 254 nm and 147 nm excitation. At the same time, red emission due to  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$  transition of  $\text{Eu}^{3+}$  also observed in  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{3+}$ . The dependence of emission intensity of blue/red emission on  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -content was evaluated. The result indicated that the blue emission intensity was arrived optimum when  $\text{Eu}^{2+}$ -content was  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  under both UV and VUV excitation while red emission intensity reached optimum when  $\text{Eu}^{3+}$ -content was  $0.125 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  under UV excitation. This suggests that  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  phosphors could be potential blue phosphor for the application in PDP.

**Key words:** flux; UV/VUV;  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{n+}(n=2,3)$ ; phosphor

## 0 引言

在等离子体平板显示(PDP)材料中,常用红粉  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  和蓝粉  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  都存在各自的不足之处,如红粉的色纯度较差,蓝粉热稳定性不够等,使其应用受到很大限制<sup>[1]</sup>。为了寻找新的有效发光材料,故选择了畸变磁铅矿结构的  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 。 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  系六方晶系的畸变磁铅矿结构,由镜面层和尖晶石层两部分组成。 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  具有其独特的优点,(1)  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  均可取代镜面上 La 离子位置,分别形成红色、绿色和蓝色发光;(2) Mn 将取

代 Al-O 四面体中心位置的 Mg,形成 520 nm 左右的绿色发光;同时研究稀土掺杂的  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  的光谱可以深入了解激活离子的高能激发态、基质能带结构以及基质与激活离子间的能量传递问题,为新型高效等离子荧光体的设计与合成提供重要的理论指导<sup>[1]</sup>。

以  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  为基质的发光性质的研究主要集中在紫外区,真空紫外激发下  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  的发光性质很少报道<sup>[1,2]</sup>。文献<sup>[1]</sup>仅仅给出了 VUV 激发下一个特定掺杂浓度时  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Re}(\text{Re}=\text{Tb},\text{Mn})$  的发光特性。为了开发新型 PDP 用发光材料,本工作研

收稿日期:2005-10-31。收修改稿日期:2006-03-01。

国家科技部 863 计划(No.2003AA324020),国家自然科学基金(No.50272026),教育部优秀教师资助计划(No.2002 年)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: wyh@lzu.edu.cn; Tel: (0931)8912772, Fax: (0931)8913554

第一作者:徐进章,男,52岁,教授;研究方向:VUV 发光研究。

究了紫外光、真空紫外光激发下  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}$  在各自价态下的发光特性及其随 Eu 掺杂浓度的关系。

## 1 实验部分

样品的制备采用高温固相反应法,按化学计量比值精确称取相应量的氧化铝(99.99%)、氧化镧(99.95%)、氧化铈(99.99%)、氧化镁(分析纯),加入质量分数为 12.5%的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作助熔剂,在玛瑙研钵中充分混合后放入氧化铝坩埚中,在高温管式还原气氛(95%  $\text{N}_2$  + 5%  $\text{H}_2$ )炉内于 1 400 °C 保温 4 h,取出后研碎,得到  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  的荧光粉;直接在高温炉内保温 4 h,取出后研碎,得到  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{3+}$  的荧光粉。

采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪测定样品的物相,其中  $\text{Cu K}\alpha$  射线,为  $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$ 。样品的激发和发射光谱用 FLS920T 型光谱仪和 VM504 真空紫外单色仪测试,狭缝宽度 1 nm,扫描速度  $240\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,真空紫外下激发光谱用水杨酸钠进行标定。样品所有的测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 的物相分析

$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  的助熔剂法制备详见文献<sup>[3]</sup>,实验以质量分数为 12.5%的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作助熔剂于 1 400 °C 保温 4 h 获得  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  的最佳单相结构。

以 12.5%的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作助熔剂于 1 400 °C 保温 4 h 制备出  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{n+}(n=2,3)$  系列样品的 X 射线衍射图基本一致。如图 1 中 a 表示样品  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度为  $0.125\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , b 表示  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂浓度为  $0.100\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,其晶面指数与 JCPDF 标准卡(260873)符合的很好,表明制备的样品都是单相结构。

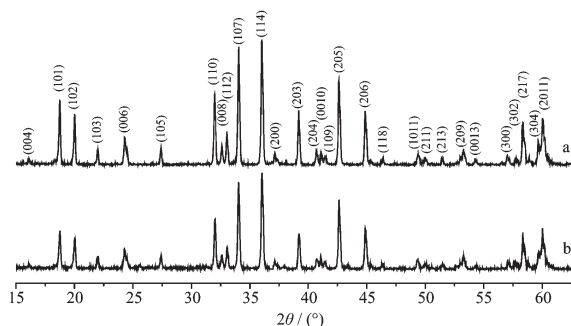


图1  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{n+}(n=2,3)$  样品的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{n+}(n=2,3)$

$\text{La}_{1-x}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:x\text{Eu}^{3+}(0\leq x\leq 0.15)$  系列样品晶胞参数  $a$  值和  $c$  值随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增加,均呈现逐渐减小的趋势。表明  $\text{Eu}^{3+}$  的掺入确实取代了镜面上 12 配位的大阳离子  $\text{La}^{3+}$  位置,这是由于  $\text{Eu}^{3+}$  半径(95 pm)略小于  $\text{La}^{3+}$  半径(106 pm),所以在  $\text{Eu}^{3+}$  取代了  $\text{La}^{3+}$  位置后各晶胞参数以及体积才呈现减小的趋势。而  $\text{La}_{1-x}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:x\text{Eu}^{2+}(0\leq x\leq 0.15)$  系列样品的晶胞参数  $a$  值和  $c$  值随  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的增加呈现增大趋势,这是因为  $\text{Eu}^{2+}$  半径(117 pm)比  $\text{La}^{3+}$  半径稍大的缘故。

### 2.2 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{3+}$ 的发光特性

$\text{La}_{1-x}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:x\text{Eu}^{3+}(0\leq x\leq 0.15)$  的紫外激发光谱完全一致,均由 1 个宽带吸收峰和 1 个小尖峰组成。如图 2a 所示为 610 nm 监控在 254 nm 激发下  $\text{La}_{0.875}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:0.125\text{Eu}^{3+}$  的激发光谱。由图可见,其激发光谱由两部分组成,峰值位于 304 nm 强的宽带吸收,归属于  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$  的电荷迁移带吸收;峰值在 393 nm 的小尖峰归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $4f\sim 4f$  跃迁吸收<sup>[3]</sup>。

254 nm 激发下  $\text{La}_{1-x}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:x\text{Eu}^{3+}(0\leq x\leq 0.15)$  的发射光谱一致,均由  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射构成。如图 2b 所示为  $\text{La}_{0.875}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:0.125\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱,由图可见,其一系列发射峰分别在 577 nm、585 nm、596 nm、610 nm、617 nm、624 nm、646 nm、650 nm

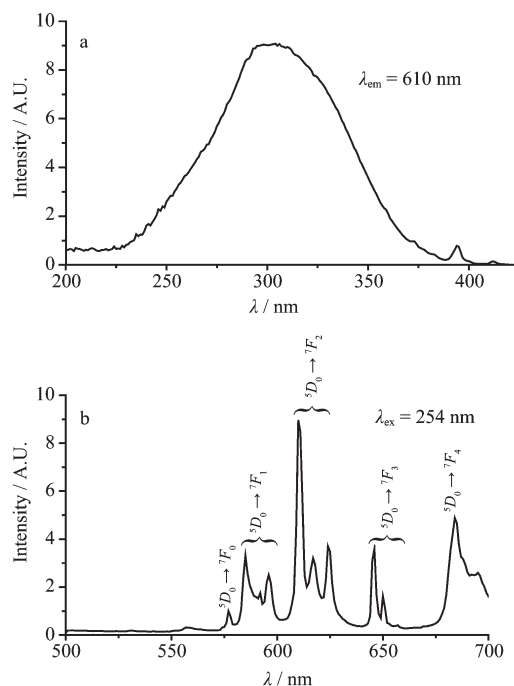


图2  $\text{La}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$  的激发(a)和发射(b)光谱

Fig.2 (a) Excitation, (b) emission spectra of

$\text{La}_{0.875}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:0.125\text{Eu}^{3+}$

和 684 nm, 归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j=0, 1, 2, 3, 4)$  跃迁发光<sup>[4]</sup>。主峰在 610 nm, 表明是很好的红光。

$\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19} (0 \leq x \leq 0.15)$  在 610 nm 主峰的相对发光强度如图 3 所示。由图可见, 随着  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的增加,  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{3+}$  的发光强度逐渐增强, 掺杂量为  $0.125 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 发光达到最强, 之后随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的增加发光强度开始降低。这是因为随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增加, 晶体结构中的发光中心增多, 发光增强; 但是达到一定浓度之后, 随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的继续增加, 发光中心与发光中心之间距离达到一定程度时, 能量只能以非辐射形式在离子间传递, 形成浓度猝灭, 因此发光强度反而降低。

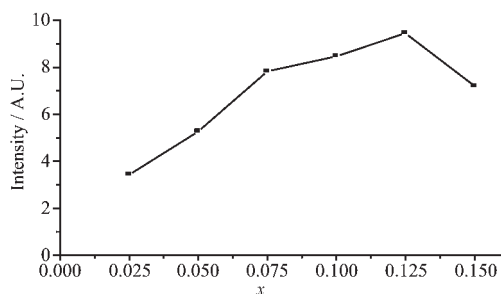


图3  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{3+}$  在 610 nm 发光强度与  $\text{Eu}^{3+}$  浓度关系

Fig.3 Relative emission intensity of  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{3+}$  vs  $\text{Eu}^{3+}$  content ( $\lambda_{\text{ex}}=254 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=610 \text{ nm}$ )

147 nm 激发下  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{3+}$  的发光仍然是一系列归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j=0, 1, 2, 3, 4)$  的跃迁发光, 主峰在 610 nm, 但强度变得很弱, 具体原因有待进一步研究。

### 2.3 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ 的发光特性

254 nm 激发下  $\text{La}_{1-x}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:x\text{Eu}^{2+} (0 \leq x \leq 0.15)$  的激发光谱一致, 均由两个强度相当的激发吸收组成。254 nm 光激发下,  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  的发射光谱由 1 个峰值在 454 nm 的宽带峰构成。如图 4 所示是  $\text{La}_{0.90}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:0.10\text{Eu}^{2+}$  的紫外激发和发射光谱, 由图可见, 454 nm 监控下其激发光谱是由  $\text{Eu}^{2+}$  的晶体场劈裂形成的 2 个  $f-d$  跃迁吸收组成, 峰值分别在 263 nm 和 294 nm; 发射光谱由 1 个蓝色宽带峰构成, 峰值在 454 nm, 归属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $d-f$  特征发射<sup>[5]</sup>。

147 nm 激发下  $\text{La}_{1-x}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:x\text{Eu}^{2+} (0 \leq x \leq 0.15)$  的激发光谱均由基质吸收和激活离子吸收两部分组成; 发射光谱仍然都是 1 个峰值在 454 nm 的宽带发射。如图 5 所示为  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:0.10\text{Eu}^{2+}$  的激发和发射光谱, 由图 5a 可见, 454 nm 监控下其激发光谱由峰值在 130 nm、158 nm、165 nm、264 nm 和 288

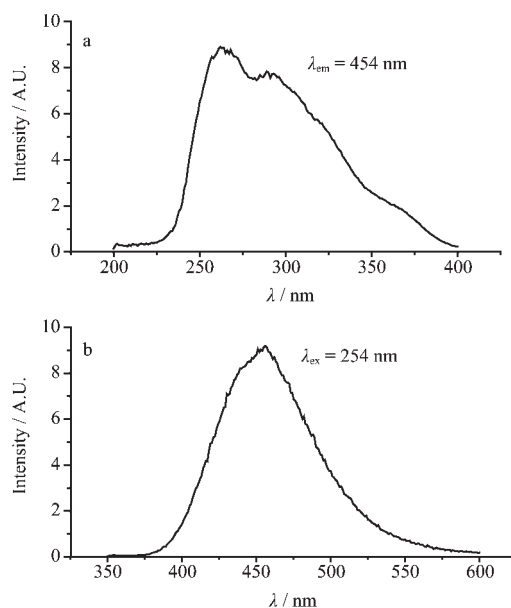


图4  $\text{La}_{0.90}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:0.10\text{Eu}^{2+}$  的激发(a)和发射(b)光谱

Fig.4 (a) Excitation, (b) emission spectra of  $\text{La}_{0.90}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:0.10\text{Eu}^{2+}$

nm 的几个吸收峰组成, 其中 130 nm 归属于晶体结构中尖晶石层的吸收, 158 nm 和 165 nm 归属于镜面层的吸收, 264 nm 和 288 nm 则属于  $\text{Eu}^{2+}$  的晶体场劈裂形成的 2 个  $f-d$  跃迁吸收<sup>[6,7]</sup>。147 nm 激发下  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  的发射光谱如图 5b 所示, 其蓝色发光由峰值在 454 nm 宽带峰构成, 归属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $d-f$  特征发射。

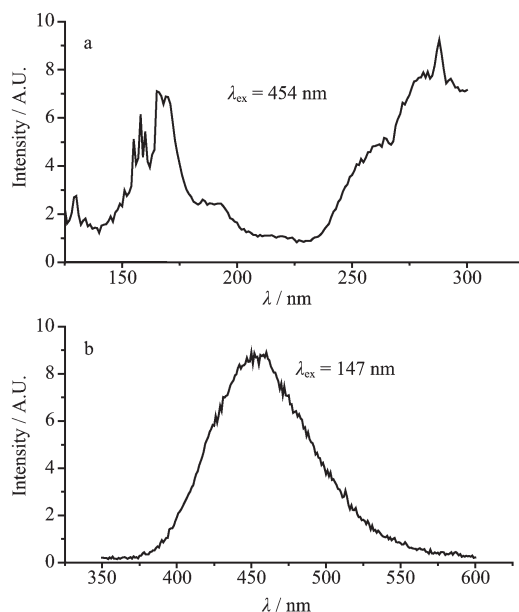


图5  $\text{La}_{0.90}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:0.10\text{Eu}^{2+}$  的激发(a)和发射(b)光谱

Fig.5 (a) Excitation, (b) emission spectra of  $\text{La}_{0.90}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:0.10\text{Eu}^{2+}$

254 nm 激发下  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  的发光强度与掺杂浓度的关系如图 6a 所示, 由图可见,  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂浓度从  $0.025\sim 0.075\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  的范围里其发射强度几乎没有变化, 当  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度为  $0.100\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  时, 发射达到最强, 之后随  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度的增加发射逐渐降低。147 nm 激发下  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  的发光强度表现出先上升后下降的趋势, 如图 6b 所示, 发光达到最强时  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度也是  $0.100\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

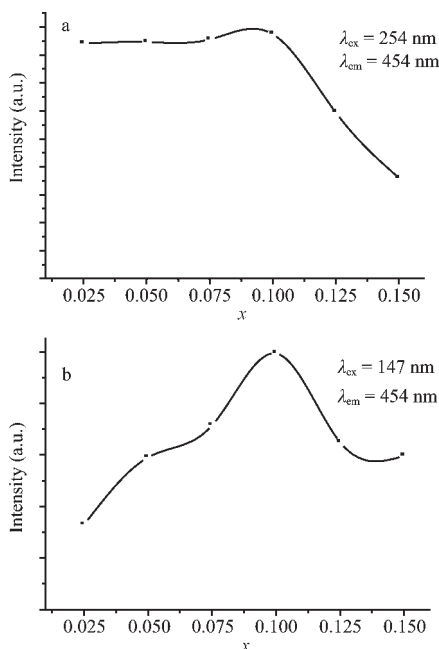


图 6  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  的发光强度与  $\text{Eu}^{2+}$  浓度关系  
Fig.6 Relative emission intensity of  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  versus  $\text{Eu}^{2+}$  content

254 nm 激发下,  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{3+}$  的红色发光强度与基荧光粉比较差距较大<sup>[8]</sup>, 其色坐标值为:  $x=0.601, y=0.394$ ; 254 nm/147 nm 激发下  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  的蓝色发光强度均超过及基荧光粉的 50%<sup>[9]</sup>, 其色坐标值为:  $x=0.150, y=0.114$ 。

### 3 结 论

$\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  的掺入, 均取代晶体结构中镜面层的

$\text{La}^{3+}$  位置。

$\text{La}_{1-x}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:x\text{Eu}^{3+}$  ( $0\leq x\leq 0.15$ ) 在 254 nm 激发下发射光谱由主峰位于 610 nm 的一系列发射组成, 归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ) 跃迁发光; 147 nm 激发下发光很弱。

254 nm/147 nm 激发下  $\text{La}_{1-x}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:x\text{Eu}^{2+}$  ( $0\leq x\leq 0.15$ ) 的发射光谱均由峰值在 454 nm 的蓝色宽带发射构成, 发光强度随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的增加先上升后下降, 且均在  $\text{Eu}^{2+}$  的含量为  $0.100\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  时样品发光最强。

### 参考文献:

- [1] YOU Hong-Peng(尤洪鹏), WU Xue-Yan(吴雪艳), HONG Guang-Yan(洪广言), et al. *Xitu Xuebao(The Chinese Rare Earth Society)*, **2002**, **20**(6):572~574.
- [2] Verstegen J M P J, Sommerdijk J L. *Journal of Luminescence*, **1973**, **6**(5):425~431.
- [3] LIU Chun-Xu(刘春旭), ZHANG Jia-Hua(张家骅), LU Shao-Zhe(吕少哲), et al. *Faguang Xuebao(Chinese Journal of Luminescence)*, 2004, **25**(2):193~196.
- [4] ZHOU Jian-Guo(周建国), ZHAO Feng-Ying(赵凤英), ZHAO Bao-Lin(赵宝林). *Faguang Xuebao(Chinese Journal of Luminescence)*, **2003**, **24**(3):239~242.
- [5] Deng Chaoyong, Zhuang Weidong, He Dawei, et al. *Physica B.*, **2004**, **34**:470~476.
- [6] Brandon Howe, Anthony L. Diaz. *Journal of Luminescence*, **2004**, **109**(1):51~59.
- [7] SU Qiang(苏 锵), LIANG Hong-Bin(梁宏斌), TAO Ye(陶冶), et al. *Xitu Xuebao(The Chinese Rare Earth Society)*, **2001**, **19**(6):481~486.
- [8] HE Ling(何 玲), WANG Yu-Hua(王育华). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2004**, **25**(9):1585~1588.
- [9] ZHANG Zhan-Hui(张占辉), WANG Yu-Hua(王育华), DU Yun-Kun(都云昆). *Gongneng Cailiao(Journal of Functional Materials)*, **2004**, **35**(5):627~629.