

发光材料 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ 的物相结构与发光性能

柏朝晖^{*1} 龚兵勇^{1,2} 田一光² 张 乔² 宋 超¹

(¹ 长春理工大学光电功能材料教育部工程研究中心, 长春 130022)

(² 温州大学化学与材料科学学院, 温州 325027)

关键词: 钡长石; 发光; Eu^{2+} ; 光谱性质

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0994-04

Phase Structure and Luminescence Properties of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ Phosphor

BAI Zhao-Hui^{*1} GONG Bing-Yong^{1,2} TIAN Yi-Guang² ZHANG Qiao SONG Chao¹

(*Engineering Research Center for Opto-electronic Functional Materials, Ministry of Education,
Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022*)

(*School of Chemistry and Materials Science, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325027*)

Abstract: A phosphor, $\text{Ba}_{0.97}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$, was synthesized by high temperature solid-phase method at different temperatures. The samples were characterized by TG/DTA, XRD and fluorescence spectroscopy. The results show that the main phase for host of these luminescence materials is barium feldspar $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and there is a transition from hexagonal crystal system to monoclinic crystal system in the process of the sintering of barium feldspar. The luminescent phenomenon of barium feldspar with hexagonal structure can not be observed under the excitation of ultraviolet lamp of 365 nm while the barium feldspar with monoclinic structure has excellent luminescence properties. The excitation spectra of all these samples show broad band spectra ranging from 250~390 nm with peak at λ_{ex} of 357 nm, which indicates that these samples can be effectively excited by near ultraviolet; the emission spectra range from 380~600 nm with peak at λ_{em} of 433 nm. The luminescent intensity increases then decreases with the concentration of doping Eu^{2+} ions. When the concentration of dopants is 2.5mol%, the luminescent intensity reaches the maximum value. When the concentration of Eu^{2+} ions changes from 0.5mol% to 2.5mol%, the emission peak has a red shift from 427 nm to 440 nm.

Key words: barium feldspar; luminescence; Eu^{2+} ; spectrum properties

硅酸盐类物质作为发光材料基质, 发光中心和基质相互作用能量较低, 可使发光中心离子直接吸收激发能量, 利于提高发光效率^[1]。目前, 研究较多的硅酸盐类发光材料为 Zn_2SiO_4 、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 等^[2-5]。铝硅酸钡通常归属于硅酸盐范畴, 铝硅酸盐的结构复杂、物相组成变化多样, 一般实验

条件下很难获得单一物相产物。碱土金属铝硅酸盐作为发光材料基质由来已久, 早在 1968 年 Blasse^[6]就报道了 Ce^{3+} 激活的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 蓝色荧光粉, 但鲜有以钡长石作为发光材料基质的研究报道, 王银海^[7]对 Eu^{2+} 激活的铝硅酸钡发光材料做过初步研究, 遗憾的是, 并没有发现其发光现象。

收稿日期: 2008-01-07。收修改稿日期: 2008-04-11。

吉林省教育厅自然科学基金项目(No.YJ0467035)。

*通讯联系人。E-mail: zhaohuibai@126.com

第一作者: 柏朝晖, 女, 40 岁, 副教授; 研究方向: 光电功能材料。

本工作对钡长石 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 发光材料作了进一步的研究,有了一些新的发现。与铝酸盐基质长余辉发光材料相比,钡长石作为发光材料基质具有晶体结构及物理和化学性质更加稳定的优点,而且与陶瓷、玻璃等有更好的相容性,因而在长余辉发光陶瓷、搪瓷的开发上将发挥重要作用。

1 实验部分

1.1 发光粉体的制备

以 SiO_2 (A.R.), Al_2O_3 (A.R.), BaCO_3 (A.R.), Eu_2O_3 (99.99%) 为主要原料试剂,硼酸(AR)作为助熔剂,按化学式 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_x$ ($x=0.005\sim0.03$) 设计配方,按计算值称取各试剂,在玛瑙研钵中研磨混合,转移到刚玉坩埚中于箱式电炉中在碳还原气氛下快速升温至烧成温度,恒温 4 h 后,冷却、研磨、洗涤、干燥,制得粉末样品。

1.2 表征

用 SDT Q600 DATA V 8.0 Build 95(TA) 测量混合原料的重量损失及反应过程中的热量变化曲线,测试条件: $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 从室温至 1300°C 。用 D8 ADVANCE(Bruker) X 射线粉末衍射仪进行物相分析,铜靶,管电压 40 kV,电流 40 mA, $K\alpha_1$ 辐射 ($\lambda=0.15406\text{ nm}$),狭缝 1.0, 1.0, 0.1 mm, 固体探测器(sol-X),步进扫描,步长 0.01° ,速度 0.1 s ,记录 2θ 为 $10^\circ\sim90^\circ$ 衍射数据。EVA 软件扣除背底和 $K\alpha_2$ 后用 PDF2(2003 版)进行物相检索。试样的室温激发光谱和发射光谱用 Bowman-2(Thermo) 紫外可见荧光分光光度计测定,激发光源为氙灯,扫描速度 $2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$,狭缝宽度 2 nm。

2 结果与讨论

2.1 钡长石晶相的形成

图 1 是钡长石 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 合成反应过程的差热-热重分析, 67°C 和 291°C 吸热峰对应粉末原料的脱水发应, 291°C 后,随着温度的升高,重量损失稍缓,差热曲线比较平缓,放热与吸热基本持平。 852°C 后差热曲线逐渐上升,为一放热反应过程,说明各反应物开始发生化合反应, $1000\sim1200^\circ\text{C}$ 试样重量损失较少,差热曲线变化平缓,结合 X 射线衍射图, 1150°C 时基本合成了六方晶系的钡长石(图 2 (a))。由于 BaCO_3 的分解温度较高(1450°C),在所研究的体系中, 1200°C 以后的重量损失为未完全反应的 BaCO_3 的分解产生,此时差热曲线依然缓慢上

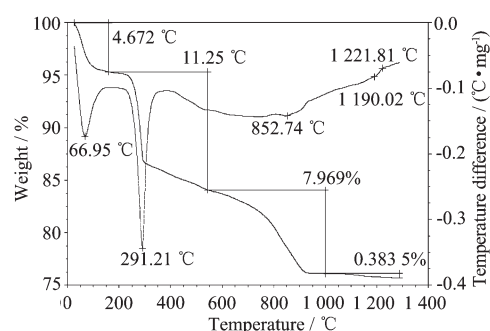
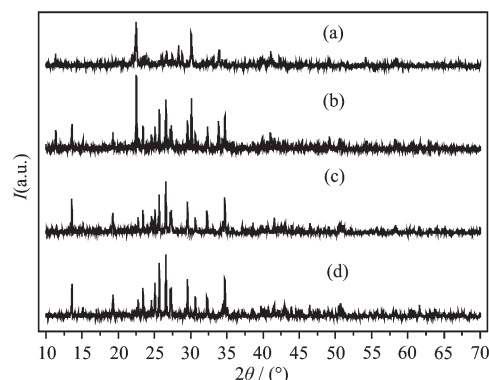


图 1 混合原料的差热-热重曲线

Fig.1 TG-DTA curves of precursor



(a) 1150°C , (b) 1200°C , (c) 1250°C , (d) 1300°C

图 2 不同烧成温度各 $\text{Ba}_{0.97}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.03}$ 试样的 XRD 图

Fig.2 XRD Patterns of $\text{Ba}_{0.97}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.03}$ sample at Different Sintering Temperatures

升,系化合过程放热大于分解吸热的缘故; $1190\sim1221^\circ\text{C}$ 差热曲线有一大的转折,放热过程更加显剧,由图 2(b)(c) 可以看出, 1200°C 时试样物相组成为六方相与单斜相的混合相, 1250°C 时已很难在衍射图中发现有六方相钡长石,因此可以判断,这一过程是六方钡长石 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 向单斜钡长石 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 转变的结果。 $1250\sim1300^\circ\text{C}$, 试样 X 射线衍射图各位置衍射峰几乎无变化(图 2(d)), 衍射强度略有增强,说明温度升高使得单斜钡长石晶体结构趋于完善,而且,随着 BaCO_3 的不断分解,钡长石含量逐渐增多,这也有助于衍射峰的增强。

2.2 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 样品的发光性能

2.2.1 样品的烧结温度与发光性能

对于不同温度烧成的样品测试其发光性能。结果表明,烧成温度低于 1150°C 时,试样没有发光现象, 1200°C 烧成试样在 365 nm 紫外灯下有微弱发光,随着烧成温度的升高,发光强度逐渐增强。结合图 1 可知,烧成温度低于 1150°C 时,形成六方钡长石晶相,不利于 Eu^{2+} 的发光。烧成温度大于 1200°C

时,随着单斜相钡长石的增多,发光强度逐渐增加。图 3 是六方钡长石和单斜钡长石的晶体结构图,由图可见,六方钡长石为二维六方层状结构, $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ 四面体组成六方排列,层间填充 Ba^{2+} ;单斜钡长石为架状结构, SiO_2 和 Al_2O_3 以四面体结构形成三维空间网络, Ba^{2+} 处于 8 个四面体的网络间隙中^[8]。材料的发光来源于处于单斜相钡长石中的 Ba^{2+} 格位上的 Eu^{2+} ,由于六方钡长石二维层状结构中 Al^{3+} , Si^{4+} 排列的有序程度比单斜钡长石三维网络中高,不利于 Eu^{2+} 的发光。

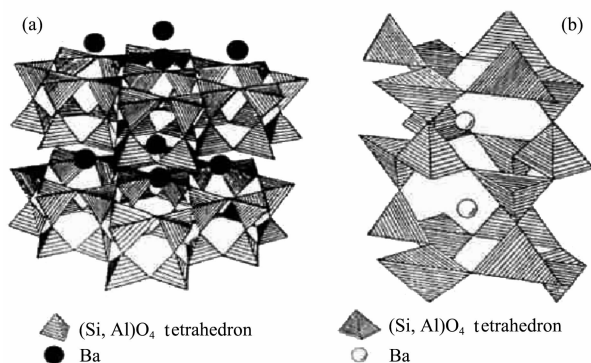


图 3 (a)六方钡长石和(b)单斜钡长石的晶体结构

Fig.3 Crystal structures of (a) hexagonal celsian and (b) monoclinic celsian $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

图 4 是 1 250 °C(a)和 1 300 °C(b)烧成的各样品的激发与发射光谱,1 300 °C比 1 250 °C试样的发光强度略有增强,并且激发与发射光谱均有轻微红移,因为在更高反应温度下,单斜相钡长石结晶更完善或总量增多的缘故。在 Eu^{2+} 离子的基态中,7 个最外层电子排列成 $4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ 构型。其最低激发态有两种可能,一种是由 $4f^7$ 内层形成,最低激发态为 $^6\text{P}_{7/2}$,依

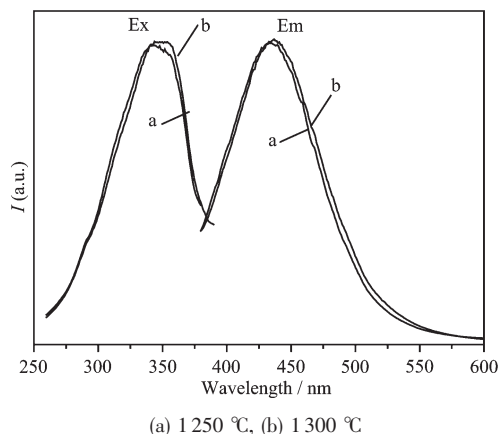


图 4 单斜晶系 $\text{Ba}_{0.97}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的激发与发射光谱图

Fig.4 Excitation and emission spectra of $\text{Ba}_{0.97}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.03}$

次是 $^6\text{P}_{5/2}$, $^6\text{P}_{3/2}$;另一种是 7 个 $4f$ 电子中的一个电子很容易被激发到 $5d$ 轨道上去,从而形成 $4f^65d^1$ 激发态。在钡长石 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 基质中, Eu^{2+} 的 $4f^65d^1$ 状态能量比 $4f^7$ 状态能量低,因此其激发态的电子构型为 $4f^65d^1$ 。 Eu^{2+} 离子 $4f^65d^1$ 构型的 $4f$ 电子与 $5d$ 电子在库仑力的作用下会发生强烈耦合作用,而且 $5d$ 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 $4f^65d^1$ 轨道的相应能级重叠并形成连续的能级。而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^[9]。激发光谱为 250~390 nm 范围内的宽带谱,峰值为 357 nm,表明近紫外光能将其有效激发;发射光谱从 380 nm 一直延伸到 600 nm,半高宽大于 80 nm,峰值位于 433 nm,属于 Eu^{2+} 的 $4f-5d$ 跃迁的宽带发射,峰形对称性良好,发光颜色为蓝色。Stocks 位移为 4917 cm^{-1} ,因此钡长石 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 作为发光材料有很高的能量转换效率。

2.2.2 样品中 Eu^{2+} 的浓度与发光性能

图 5 为不同 Eu^{2+} 掺杂浓度的 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ 体系样品的激发光谱与发射光谱, Eu^{2+} 掺杂浓度从 0.5mol% 到 3mol%,试样编号分别用 E05、E10、E15、E20、E25、E30 表示,由图可见,不同的 Eu^{2+} 掺杂浓度发光样品的激发光谱和发射光谱的形状没有变化,只是发射峰的位置和发光强度有一定改变。由图 6 可知, Eu^{2+} 掺杂浓度从 0.5mol% 变化到 2.5mol%,发射峰从 427 nm 红移到 440 nm,然后基本保持不变。产生这种现象的原因可结合图 2 解释,图 2 为 Eu^{2+} 掺杂浓度为 3mol% 时不同烧结温度下试样的 XRD 图,由图可见 Eu^{2+} 的引入并未引起六方或单斜晶系钡长石晶体的晶体结构的改变,说明与 Ba^{2+} 离子半径相近的 Eu^{2+} 可全部进入晶格,并占据 Ba^{2+} 离

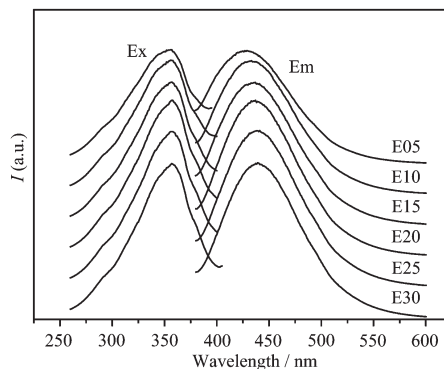


图 5 不同 Eu^{2+} 掺杂浓度试样的激发与发射光谱图

Fig.5 Excitation and emission spectra for different doping concentrations of Eu^{2+}

子的晶格结点位置。然而随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增加,晶格会产生少许畸变, $4f^65d$ 能级下限降低,发射峰位置呈现红移现象。由图 7 可知,随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增加,发光强度先增大再减小,最大值在 2.5mol%,这主要是因为当稀土离子含量低时,不能形成足够的发光中心而导致发光强度低,当稀土离子含量过高时,又会因浓度猝灭引起发光强度下降。

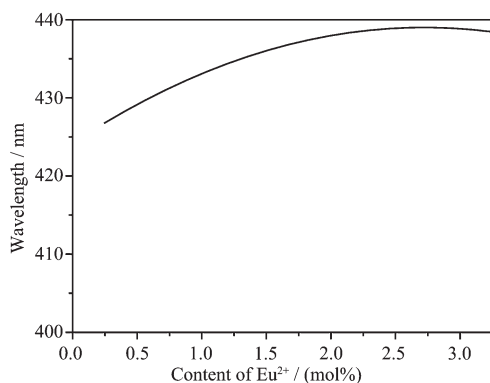


图 6 不同 Eu^{2+} 掺杂浓度试样的发射波长

Fig.6 Maximum emitting wavelength for different doping Concentrations of Eu^{2+}

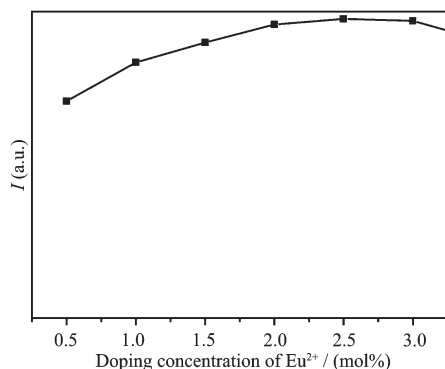


图 7 不同 Eu^{2+} 掺杂浓度试样的荧光强度

Fig.7 Intensity of the fluorescence for different doping concentrations of Eu^{2+}

3 结 论

(1) 高温固相法合成的 Eu^{2+} 激活的铝硅酸钡发光材料基质的主要物相组成为钡长石 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 在

1 220 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一个六方相向单斜相的转变过程,也是一个由不发光材料到发光材料的转变过程。

(2) 单斜晶系钡长石 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的激发与发射峰均为宽带谱,为 Eu^{2+} 的 $4f-5d$ 跃迁产生。1 300 $^{\circ}\text{C}$ 烧成与 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 烧成相比较,激发和发射光谱有少许红移现象。

(3) 单斜晶系钡长石 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 中 Eu^{2+} 的掺杂浓度对样品的发光性能有明显影响,随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增加,发光强度先增大再减小,掺杂浓度为 2.5mol% 时发光强度达到最大值; Eu^{2+} 掺杂浓度从 0.5mol% 变化到 2.5mol%,发射峰从 427 nm 红移到 440 nm。

参考文献:

- [1] SUN Jia-Yue(孙家跃), DU Hai-Yan(杜海燕), HU Wen-Xiang(胡文祥). *Solid Luminescent Materials*(固体发光材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**,569~571
- [2] CHEN Wen-Xin(陈文新), ZHANG Jing-xian(张静娴), YI Shou-Jun(易守军), et al. *Chinese J. Jinan University(Natural Science & Medicine Edition)(Jinan Daxue Xuebao)*, **2004**,**25** (3):322~330
- [3] MAO Da-Li(毛大立), ZHAO Li(赵莉), CHANG Cheng-Kang(常程康), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20**(1):220~224.
- [4] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**(15):2931~2933.
- [5] Kim J S, Kang J Y, Jeon P E, et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Part1*, **2004**,**43**(3):989~992
- [6] Blasse G, Wanmaker W L. *Philips Res. Repts.*, **1968**,**23**: 189~194
- [7] WANG Yin-Hai(王银海). *Thesis for Masterate of Zhejiang University*(浙江大学硕士论文). **2005**.
- [8] LU Yu-Feng(芦玉峰), DU Yong-Guo(堵永国), XIAO Jia-Yu(肖加余), et al. *Chinese J. Mater. Sci. & Eng.(Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2007**,**25**(4):634~639
- [9] CHENG Zhe(陈哲), XIE Hong(谢鸿), YAN You-Wei(严有为). *Chinese J. Acta Opt. Sin.(Guangxue Xuebao)*, **2007**,**27**(1):111~115