

doi:10.3969/j.issn.1007-7162.2014.02.024

# 低温空气中 $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$ 黄白色长余辉荧光粉的制备和发光性能研究

方夏冰 赵韦人 邓玲玲 朱燕娟 易双萍

(广东工业大学 物理与光电工程学院 广东 广州 510006)

**摘要:** 采用传统的高温固相法在空气气氛中以相对较低的温度 (1 173 K) 合成了 ( $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$ ) 黄白色长余辉荧光粉. 分析了荧光粉的晶体结构、发光特性、余辉衰减特性、热释光特性、热稳定性以及  $\text{Eu}^{2+}$  实现自还原的机理. 结果表明: 在紫外或近紫外光源激发下, 样品呈现峰值位于 545 nm 的宽谱发射, 属于  $\text{Eu}^{2+}$  的 5d-4f 跃迁, 样品发射黄白色. 室温下, 用波长 254 nm 的紫外灯激发样品后呈现黄白色长余辉现象, 肉眼可见余辉时间长达 30 min. 通过热释光分析可算得样品产生余辉的陷阱深度约为 0.67 eV. 同时, 本文对样品的热稳定性进行了测试, 算得热激活能约为 0.31 eV. 此外由于  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  晶体中存在大量的  $\text{PO}_4$  四面体, 样品可在空气气氛中实现  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  的自还原过程.

**关键词:** 稀土离子激活; 磷酸盐; 长余辉材料; 热稳定性; 自还原

中图分类号: O482.31

文献标志码: A

文章编号: 1007-7162(2014)02-0121-07

## Preparation and Luminescent Properties of $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$ Yellow-white Long Afterglow Phosphors in the Air Atmosphere at a Low Temperature

Fang Xia-bing, Zhao Wei-ren, Deng Ling-ling, Zhu Yan-juan, Yi Shuang-ping

(School of Physics and Optoelectronics Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Yellow-white long afterglow phosphors  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  were synthesized through a traditional solid state reaction at a low temperature (1 173 K) in the atmosphere of air. The crystal structure, luminescent properties, afterglow decay properties, thermoluminescence, thermal stability and self-reduction mechanism of  $\text{Eu}^{2+}$  ions were studied. The results show that: under the excitation of UV/near UV source, the samples show a broad band peaking at 545 nm, which should be attributed to 5d-4f transition of  $\text{Eu}^{2+}$  ion, and the samples give off yellow light. At room temperature, the samples display yellow long afterglow after the excitation of UV source with a wavelength of 254 nm, and the lifetime of afterglow seen with naked eyes is more than 30 min. The depth of trap level in this phosphor could be calculated through thermoluminescence analysis, 0.67 eV approximately. Meanwhile the thermal stability of samples were also tested, and the thermal activation energy was about 0.31 eV. Besides,  $\text{Eu}^{3+}$  ions could be reduced to bivalent ones in the atmosphere of air because abundant  $\text{PO}_4$  tetrahedra exist in the crystal structure of  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ .

**Key words:** rare-earth ion activation; phosphate; long afterglow material; thermal stability; self-reduction

自从 20 世纪初长余辉现象被发现以来, 稀土掺杂长余辉材料引起了人们的极大关注<sup>[1-3]</sup>. 近年来,

长余辉材料得到了较快的发展, 其应用领域也从原来的弱光照明、应急指示、家庭装饰扩展到了光信息

收稿日期: 2013-03-04

基金项目: 教育部和广东省产学研合作项目(2010B090400021)

作者简介: 方夏冰(1987-) 男, 硕士研究生, 主要研究方向为无机非金属光电材料.

存储<sup>[4]</sup>、高能射线探测<sup>[5]</sup>、国防军事(夜行地图)等诸多方面。目前,研究人员对长余辉材料的探索和研究大多集中在铝酸盐、硅酸盐、硫化物等传统无机盐体系上,如经典的  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{RMg}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$  等<sup>[6-8]</sup>。遗憾的是,和磷酸盐体系相关的长余辉材料却罕有见诸报道,而基于磷酸盐体系长余辉材料的研究也一直没有取得重大突破。近年来由于能源紧缺、环境污染等问题越发突出,研究者意识到发光性能优异、污染小、原材料廉价易得(磷酸二氢铵)的磷酸盐体系荧光粉具有研发长余辉材料的潜在价值。因此研究性能优异的磷酸盐体系长余辉材料逐渐成为了热点话题,并且已初步取得一些成果,例如苏锵等<sup>[9-10]</sup>已经申请专利的  $\text{RMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$  ( $R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 系列长余辉材料和磷酸锌长余辉发光材料,周亮等<sup>[11]</sup>报道的  $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}, \text{B}^{3+}$  红色长余辉材料等。

本文采用传统的高温固相法合成了高温相的  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.8$ ) 荧光粉,观察到黄白色长余辉现象。研究了该样品的晶体结构、激发和发射光谱、长余辉、热稳定性等性质。由于该荧光粉在相对较低的温度下(1173K)可通过自还原反应合成,且发光强度高,余辉时间长,发射近白光(黄白光),是一类具有应用前景的长余辉发光材料。

## 1 实验部分

本文采用传统的高温固相反应制备了  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  系列长余辉材料。实验中采用的试剂有碳酸钡  $\text{BaCO}_3$  (分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)、磷酸二氢铵  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)、氧化铕  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%,阿拉丁试剂上海有限公司)。按设计好的计量比称取上述原料,将称好的原材料混合粉末置于玛瑙研磨中研磨1h,直至混合物均匀混合,再置于刚玉坩锅中,先在空气气氛中经过2h加热至773K,然后保温0.5h,再升温至1173K,在空气气氛中保温3.5h,最后冷却到室温即可制得测试用的荧光粉样品。

样品采用 MSAL XD-2/3 型 X 射线衍射仪(辐射源为  $\text{CuK}_\alpha$ , 工作条件为 36 kV, 20 mA, 波长为 0.154 nm, 扫描速率为  $8^\circ/\text{min}$ , 步长  $0.06^\circ$ ) 对样品进行物相鉴定和结构分析;采用日本 Hitachi F-7000 荧光分光光度计测试样品的激发和发射光谱(用氙灯作为光源);采用法国 FluoroMax-4 监测材料的荧光寿命;用 GSZF-2A 型单光子计数系统测试样品的

余辉衰减特性;用 FJ-427A1 热释光剂量计测试样品的热释光性能。所有数据均在室温下测量得到。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 的晶体结构

早在1986年, Millet J M 等就发现了  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  单晶存在两种相,即低温相( $\alpha$ 相)和高温相( $\beta$ 相),且两种相的转化温度为  $1143 \pm 10 \text{ K}$ <sup>[12]</sup>。本文研究的是  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  的高温相荧光粉。高温相的  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  晶胞属于正交晶系,晶胞参数分别为  $a = 0.7107 \text{ nm}$ ,  $b = 1.3883 \text{ nm}$ ,  $c = 1.9219 \text{ nm}$ ,  $\beta = 106.012^\circ$ ,  $Z = 2$ 。空间群为  $\text{Pbcm}$ <sup>[12-13]</sup>。  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  通常被看成是  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  和  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_3$  构成的复合化合物,主要由 Ba-O 八面体, Ba-O 十面体和 P-O 四面体组成<sup>[12-15]</sup>。  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  的晶胞结构如图1所示。

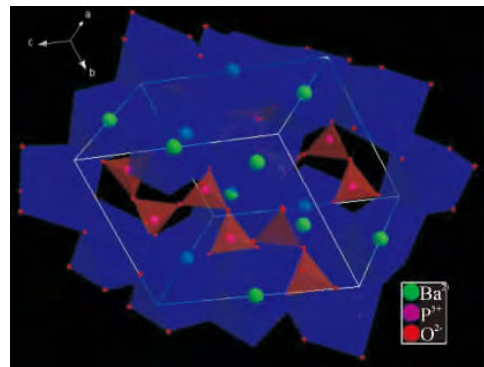


图1  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  的晶胞结构图

Fig. 1 The unit-cell structure of  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  crystal

### 2.2 XRD 分析

如图2所示,通过X射线衍射分析可知,  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ ) 的 XRD 谱图与标准卡片 JCPDS 12-0689 的晶相基本一致,说明二价  $\text{Eu}^{2+}$  离子确实进入了  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  的晶胞并占据了二价  $\text{Ba}^{2+}$  离子的格位,可判定制备的  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  系列长余辉荧光粉为纯相<sup>[12-15]</sup>。

### 2.3 光谱特性分析

图3是样品  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ ) 的激发光谱与发射光谱。如图3所示,用545nm的监测波长测试得到样品的激发光谱位于300~425nm的波长范围内,该激发光谱只包含了一个主发射带,最强发射位置为340nm左右,为非对称宽带谱,属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  跃迁<sup>[16-20]</sup>。同样地,用340nm波长激发时得到的发射光谱是主峰位于545nm的不对称宽谱,属于  $\text{Eu}^{2+}$  的5d态电子向基态跃迁,这是一个电耦极距允许的跃迁(电子

- 声子耦合作用)<sup>[21]</sup>.  $Eu^{2+}$  在基质中的发光与其所处晶场环境有关, 这是由于其 5d 轨道电子裸露于外层, 受到外场环境影响很严重, 导致 5d 轨道能级的晶场劈裂所致. 相对应地,  $Eu^{2+}$  所产生的宽带发射可在紫外光到红外光的区间内变化, 而本文中  $Eu^{2+}$  所产生的带状发射位于黄光区.

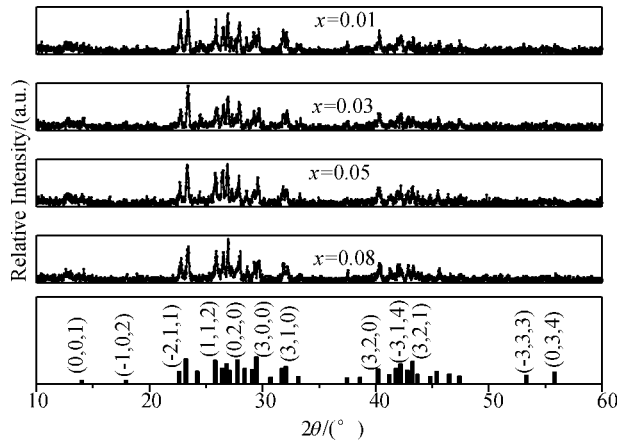


图 2  $Ba_{3-x}P_4O_{13}:xEu^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ ) 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of  $Ba_{3-x}P_4O_{13}:xEu^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ ) phosphors

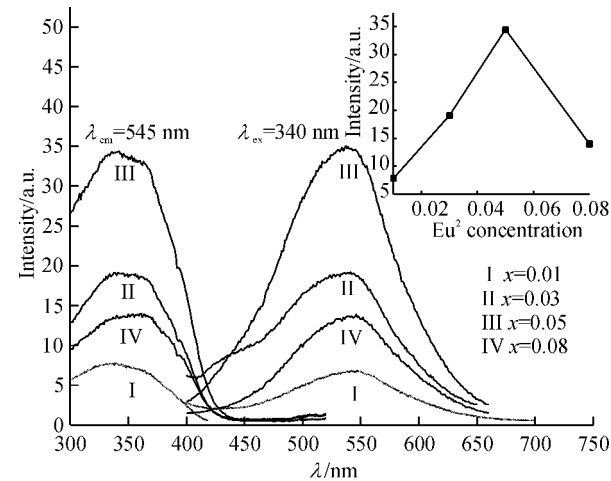


图 3  $Ba_{3-x}P_4O_{13}:xEu^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ ) 的激发与发射光谱

Fig. 3 Excitation and emission spectra of  $Ba_{3-x}P_4O_{13}:xEu^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ ) phosphors

由图 4 可知, 样品的发射光谱为一明显的非对称带状发射谱, 因此将其通过高斯拟合分解为 520 和 550 nm 的两个高斯峰. 由前文  $Ba_3P_4O_{13}$  的晶体结构分析可知,  $Ba^{2+}$  在晶体中有六配位和八配位两种配位方式, 分别形成 Ba-O 八面体和 B-O 十面体 (B-O 原子间距分别为 0.293 nm 和 0.289 nm)<sup>[12-14]</sup>. 所以 520 和 550 nm 的两个发射峰很可能是来自于二价  $Eu^{2+}$  分别取代了  $Ba^{2+}$  的两种格位 (六配位和八

配位) 各自形成的发光中心<sup>[23-25]</sup>. 由  $Eu^{2+}$  能级以及配位理论可知:  $Eu^{2+}$  离子附近的配位离子越多, 所受到的晶场强就越强, 其 5d 能级的分裂能越大, f-d 跃迁的能量就越小, 从而使发射波长红移<sup>[25]</sup>. 由此可推测 520 和 550 nm 发射峰应分别归于  $Eu^{2+}$  占据六配位和八配位的  $Ba^{2+}$  以后形成的发光中心. 综上, 样品的激发和发射光谱表明该荧光粉可被紫外/近紫外光源有效激发并呈现较好的黄光发射, 是一种适用于白光 LED 的余辉材料.

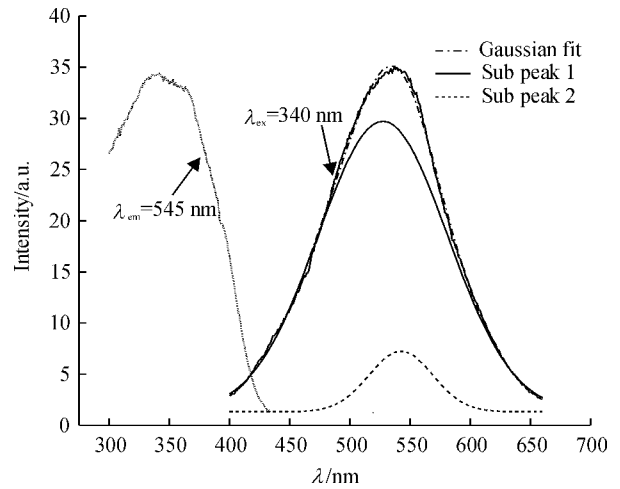


图 4  $Ba_{2.95}P_4O_{13}:0.05Eu^{2+}$  发射光谱的高斯拟合

Fig. 4 Gauss fitting curve of emission spectrum of  $Ba_{2.95}P_4O_{13}:0.05Eu^{2+}$

### 2.4 余辉衰减性能

制备的  $Ba_{3-x}P_4O_{13}:xEu^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ ) 样品在紫外灯激发下出现了黄白色长余辉现象, 肉眼可见的余辉长达 30 min 以上. 为了探讨样品的余辉时间, 本文在常温下进行了余辉衰减曲线测试, 如图 5 所示.

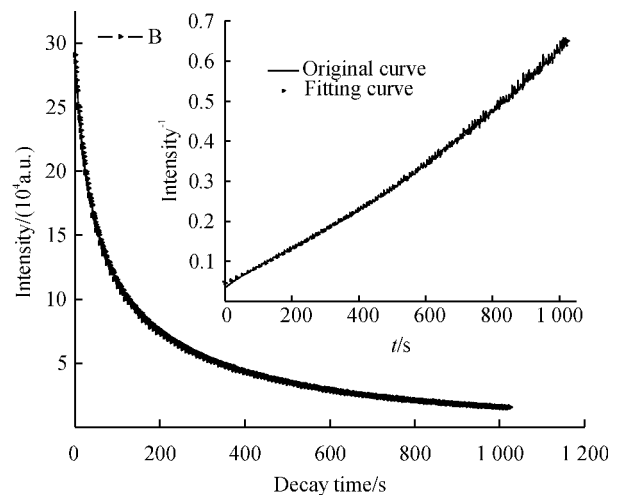


图 5  $Ba_{2.95}P_4O_{13}:0.05Eu^{2+}$  的余辉衰减曲线

Fig. 5 Afterglow decay curve of  $Ba_{2.95}P_4O_{13}:0.05Eu^{2+}$

余辉衰减曲线显示了长余辉发光材料在激发停止后发光强度随时间的变化关系,发光强度一般随时间的增加而快速减小.通常我们用二阶指数衰减方程研究余辉衰减的特征<sup>[26]</sup>,因此本文对样品进行二阶指数拟合,拟合函数为:

$$I = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + I_0, \quad (1)$$

其中  $I$  表示样品荧光强度,  $I_1$  和  $I_2$  是两个和初始亮度相关的常数,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别表示快衰减常数和慢衰减常数,慢衰减常数  $\tau_2$  对余辉时间起主要作用<sup>[27-28]</sup>.拟合可测得相关参数,如下:  $I_1 = 146\,352.2$ ,  $I_2 = 123\,962.5$ ,  $\tau_1 = 38.86\text{ s}$ ,  $\tau_2 = 286.08\text{ s}$ ,  $I_0 = 13\,202.1$ .但双指数拟合的方法只是表征了样品余辉时间的长短,而没有给出一个清晰的物理图像<sup>[26-27]</sup>.最近, Pan 等<sup>[29]</sup>在研究  $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:0.5\%\text{Cr}^{3+}$  的近红外长余辉发光时,发现余辉强度随时间的变化成倒数关系,进而引入了量子隧穿过程,他们认为长余辉发光来源于陷阱与发光中心之间的量子隧穿效应.类似地,笔者对实验结果进行了分析,发现余辉强度的倒数在一定的范围内与时间具有线性相关关系,如图5中的插图所示.结果显示,量子隧穿模型可能在某种程度上反映了长余辉的微观机制<sup>[29]</sup>.

## 2.5 热释光特性分析

众所周知,长余辉材料的发光性能与样品本身由于缺陷而形成的陷阱能级深度与浓度均有着密切的联系,只有当陷阱浓度和深度适当的情况下,才能使材料在室温下具备较好的余辉性能<sup>[30]</sup>.本文通过测量  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ ) 样品的热释光曲线,对它的相关特性进行分析,用以计算样品的陷阱能级.测试前本文把样品用波长 254 nm 的紫外灯激发 2 min,激发停止后等待 2 min 开始测试.

根据热释光一阶动力学方程,热释光强度  $I$  和温度  $T$  有如下函数关系:

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \times \left[\frac{(b-1)s}{\beta} \times \int_{\tau_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k_B T} dT\right) + 1\right]^{-l(l-1)}, \quad (2)$$

其中  $s$  为逃逸频率因素,  $n_0$  为  $t=0$  时陷入陷阱的电荷密度,  $k_B$  为波尔兹曼常数,  $l$  是动力学级数,  $\beta$  是热比率,  $n_0$  和  $E_i$  均是表征激活中心产生的陷阱的物理特性的参数.陷阱深度  $E_i$  与热释光曲线的峰位密切相关,而余辉时间和热释光峰的强度则对应于陷阱密度  $n_0$ ,假设电子逃逸陷阱的频率为  $1/s$  且忽略  $s$

对  $T_m$  (热释光峰值,单位取 K) 的影响,则陷阱深度可以通过式  $E_i = T_m/500$ <sup>[31]</sup> 算出.如图6所示,样品  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ ) 均在 335 K 处存在热释光峰,随着  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂浓度的增加,热释光峰整体向低温方向偏移.根据公式可算得该样品的陷阱能级深度约为 0.67 eV.据相关文献报道,当热释光峰介于 323 ~ 383 K 之间时,较容易在室温下产生余辉现象<sup>[30]</sup>.该样品的热释峰恰位于此区间,因此呈现良好的余辉特性,与相关报道一致.

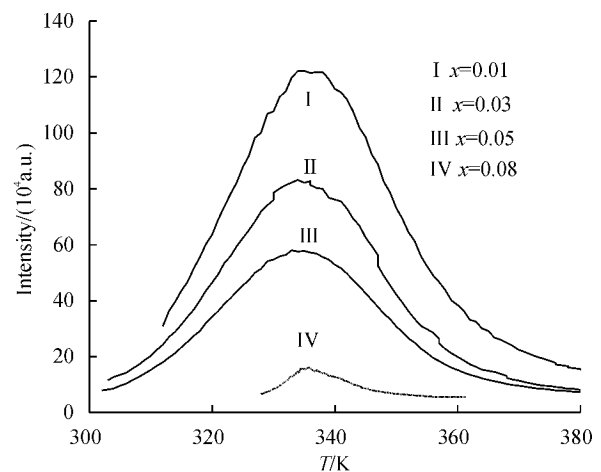


图6  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ ) 的热释光光谱

Fig. 6 Thermoluminescence spectra of  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ )

## 2.6 余辉光谱

笔者在制备的  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ ) 样品中发现了黄色长余辉现象.用波长 254 nm 的紫外灯激发照射 2 min 后,测得余辉光谱,如图7所示.以肉眼可见的余辉强度 ( $0.32\text{ mcd/m}^2$ ) 为标准,该样品的余辉时间长达 30 min 以上.图7表明,样品的余辉发光在 545 nm 处获得最强发射,仍属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f65d1 \rightarrow 4f7$  跃迁发射,这与前面样品在 365 nm 紫外灯激发下的发光一致.随着掺入  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加,样品的余辉发光也出现了强度淬灭的现象,即  $\text{Eu}^{2+}$  浓度为 0.05 时,样品的余辉最强.随着  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的继续增加,样品的余辉强度开始下降.此外,与样品在 340 nm 紫外激发下的发射光谱不同的是,样品的余辉发光在 460 nm 处衍生了个发射峰,位于绿光发射带,但由于 460 nm 处的发射峰强度明显弱于 545 nm 处的发射峰,因此样品的整体余辉仍然呈现黄色发光.

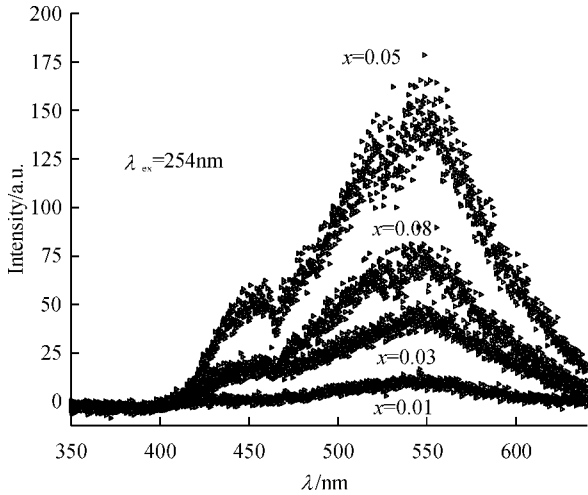


图7 Ba<sub>3-x</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>:xEu<sup>2+</sup> (x = 0.01 0.03 0.05 0.08) 的余辉光谱  
Fig.7 Afterglow spectra of Ba<sub>3-x</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>:xEu<sup>2+</sup> (x = 0.01 , 0.03 0.05 0.08)

2.7 热稳定性分析

图8所示为样品 Ba<sub>3-x</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>:xEu<sup>2+</sup> (x = 0.01 , 0.03 0.05 0.08) 在 303 ~ 493 K 温度范围内的发射光谱。结果表明, 荧光粉发光强度随着温度的升高而逐渐下降, 即发生温度淬灭现象。实验表明, 高温时恒定激发下发光强度与温度满足近似式<sup>[32-37]</sup>:

$$I(T) \approx \frac{I_0}{1 + c \exp(-\frac{E}{kT})} \quad (3)$$

其中 I<sub>0</sub> 为 0K 时的发光强度, c 为常数, T 为绝对温度, E 为热激活能, k 为玻尔兹曼常量, 约为 8.617 × 10<sup>-5</sup> eV/K。式(3)经过变化可以改写成:

$$\ln \left[ \left( \frac{I_0}{I} \right) - 1 \right] = -\frac{E}{kT} + \ln c \quad (4)$$

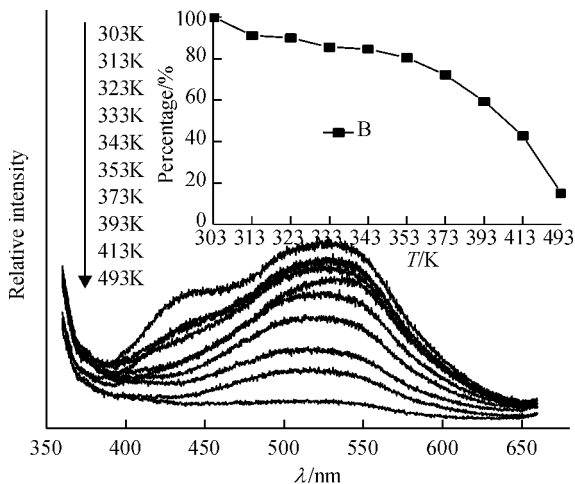


图8 Ba<sub>3-x</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>:0.05Eu<sup>2+</sup> 随温度变化的发射光谱  
Fig.8 Temperature-dependent emission spectra of Ba<sub>3-x</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>:0.05Eu<sup>2+</sup>

以 1/kT 为自变量, ln [(I/I<sub>0</sub>) - 1] 为因变量的函数变化如图9所示。此时两者成近似线性关系。简化式(4)可得到 E = k/C, 即可以计算出该样品的热激活能约为 E = 0.31 eV, 此热激活能可粗略地估计样品的热稳定性<sup>[34-37]</sup>。

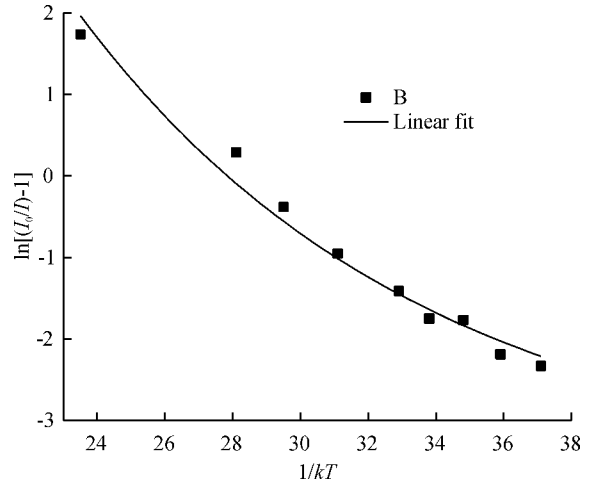
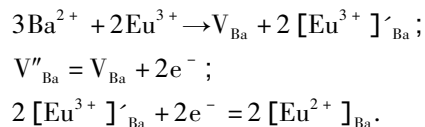


图9 1/kT 关于 ln [(I<sub>0</sub>/I) - 1] 的关系图  
Fig.9 The dependence of 1/kT on ln [(I<sub>0</sub>/I) - 1]

2.8 Eu<sup>3+</sup> 实现自还原的机理

本文提到空气氛围中 Eu<sup>3+</sup> 可在 Ba<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 基质中实现自发还原成为 Eu<sup>2+</sup>。这种稀土离子的自发还原现象可以用电荷补偿机制的模型来解释<sup>[38-39]</sup>: 三价 Eu<sup>3+</sup> 被掺入 Ba<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 基质中后, 将会取代二价 Ba<sup>2+</sup>。这是一种不等价取代。为了维持化合物的电荷平衡, 需要用 2 个 Eu<sup>3+</sup> 去取代 3 个 Ba<sup>2+</sup>。因此, 每两个 Eu<sup>3+</sup> 发生取代, 相应地就会有一个带两个单位负电荷的空位缺陷 V''<sub>Ba</sub> 以及两个带一个单位正电荷的缺陷 Eu'<sub>Ba</sub> 形成。然后 V''<sub>Ba</sub> 将充当电子的供体, 而两个 Eu'<sub>Ba</sub> 缺陷将充当电子的受体。在热激励的作用下, 空位缺陷 V''<sub>Ba</sub> 中的受陷电子得到释放并转移至 Eu'<sub>Ba</sub> 的 Eu<sup>3+</sup> 格位中, 两个 Eu<sup>3+</sup> 各自得到一个电子后被还原成两个 Eu<sup>2+</sup>。整个过程可以用如下方程式表示<sup>[38]</sup>:



根据文献 [38-44] 报道, 在用高温固相反应制备的荧光粉中, Eu<sup>3+</sup> 自发还原成为 Eu<sup>2+</sup> 通常需要具备以下 3 个条件: (1) 化合物中存在氧化剂并且掺入的一个 Eu<sup>3+</sup> 能够取代宿主化合物中的一个二价金属阳离子; (2) 被取代的二价阳离子与二价 Eu<sup>2+</sup> 在半径上相同或者接近; (3) 宿主化合物有合适的晶体结构, 主要是包含一种或以上的四面体阴离子团,

如  $\text{BO}_4$ 、 $\text{PO}_4$ 、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{AlO}_4$  等等。这种四面体的阴离子团在空间上通常呈现三维网络结构,当稀土离子取代目标阳离子进入晶格后,四面体结构可以有效地将已还原的稀土离子与空气隔绝开来,防止其被空气中的氧气重新氧化<sup>[38-39]</sup>。本文的样品中,掺入  $\text{Eu}^{3+}$  充当氧化剂并且取代  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  的  $\text{Ba}^{2+}$ , 不等价取代生成的  $\text{Eu}^{2+}$  无论是在六配位环境(0.117 nm) 还是八配位环境(0.125 nm) 都与  $\text{Ba}^{2+}$  (六配位 0.135 nm, 八配位 0.142 nm) 十分接近,且基质中存在大量的  $\text{PO}_4$  四面体阴离子团(如图1所示),  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Ba}^{2+}$  并成为  $\text{Eu}^{2+}$  以后将被大量  $\text{PO}_4$  空间四面体阴离子团紧紧环绕,很难被氧气重新氧化。据此该样品完全符合以上3个条件,因此  $\text{Eu}^{3+}$  在基质中可实现较好的自还原效果。

### 3 结论

本文采用传统的高温固相法在空气气氛中以相对较低的温度(1 173 K)合成了  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ )黄色长余辉荧光粉。用 545 nm 的监测波长测试得到样品的激发光谱位于 300 ~ 425 nm 的波长范围内,适合于紫外/近紫外激发。激发光谱只包含了一个主发射带,最强发射位置为 340 nm 左右,为非对称宽带谱,属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f65d1 \rightarrow 4f7$  跃迁。样品在波长 254 nm 的紫外灯激发下呈现黄色长余辉现象,肉眼可见余辉时间长达 30 min 以上,通过热释光分析可算得样品产生余辉的陷阱深度约为 0.67 eV。本文对样品的热稳定性进行了测试,算得热激活能约为  $E = 0.31$  eV。此外由于  $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  基质中大量  $\text{PO}_4$  四面体阴离子团的存在,  $\text{Eu}^{3+}$  可实现彻底还原成为  $\text{Eu}^{2+}$ 。

本文制备的  $\text{Ba}_{3-x}\text{P}_4\text{O}_{13}:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08$ )黄白色长余辉荧光粉可见余辉时间长,发光性能良好,色度纯,且原料廉价易得,制备工艺简单,由于具备自还原特性,因此节能环保,热稳定性较好,分解产物几乎不产生污染,具备良好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] Jagannathan R, Rao R P, Kutty T R N.  $\text{Eu}^{2+}$  luminescence in  $\text{MAl}_3\text{BO}_7$  aluminoborates ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), Mat [J]. Res Bull, 1992, 27(4): 459-466.
- [2] Yamamoto H, Matsuzawa T. Mechanism of long phosphorescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$  [J]. J Lumines, 1997, 72-74: 287-289.
- [3] Lin Y H, Tang Z L, Zhang Z T. Anomalous luminescence in  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$  phosphors [J]. Mater Lett, 2002, 81(6): 996-998.
- [4] Qiu J R, Miura K, Inonye H. Femtosecond laser-induced three-dimensional bright and long-lasting phosphorescence inside calcium aluminosilicate glasses doped with rare earth ions [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(13): 1763-1765.
- [5] Kowatari M, Koyama D, Satoh Y. The temperature dependence of luminescence from a long-lasting phosphor exposed to ionizing radiation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2002, 480(2/3): 431-439.
- [6] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(8): 2670-2673.
- [7] 罗昔贤, 段锦霞, 林广旭, 等. 新型硅酸盐长余辉发光材料 [J]. 发光学报, 2003, 2(24): 165-170.  
Luo X X, Duan J X, Lin G X, et al. New silicate long after-glow luminescent materials [J]. J. Lumines, 2003, 2(24): 165-170.
- [8] Mao X H. The process optimize and applied theory on agriculture film of the luminescent material  $\text{CaS}:\text{Eu}, \text{Cl}$  [J]. Chinese Rare Earth, 1996, 17(3): 27.
- [9] 苏锵, 刘艳丽, 李成宇. 一种碱土磷酸盐长余辉发光材料及制备方法: 中国 200510119082 [P]. 2006-05-24.
- [10] 苏锵, 王静, 吕玉华, 李成宇. 长余辉发光材料磷酸锌的制备方法: 中国 03109879.7 [P]. 2005-11-23.
- [11] 周亮, 周永慧, 郑佑轩, 等.  $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}, \text{B}^{3+}$  长余辉发光材料的性能 [J]. 发光学报, 2008, 29(6): 1008-1012.  
Zhou L, Zhou Y H, Zheng Y X, et al. Long lasting phosphorescent properties of  $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}, \text{B}^{3+}$  Materials [J]. J Lumines, 2008, 29(6): 1008-1012.
- [12] Millet J M, Parker H S, Roth R S. Phase Relations between the Polytitanates of Barium and the Barium Borates, Vanadates, and Molybdates [J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(11): 811-814.
- [13] Bennazha J, Boukhari A, Holf E M. Barium tetraphosphate [J]. Acta Cryst, 2002, 58(3): i29-i30.
- [14] Znamierowska T, Radomska E. Phase equilibria in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaO-P}_2\text{O}_5$ : The partial system  $\text{LaPO}_4\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ba}(\text{PO}_3)_2$  [J]. J Phase Equilibria, 1999, 20(2): 153-156.
- [15] Gatehouse B M, Platts S N, Roth R S. Structure of low- $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  [J]. Crystal Structure Communications, 1991, 47(11): 2285-2287.
- [16] Poort S H M, Blokpoel W P, Blasse G. Luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in barium and strontium aluminate and gallate [J]. Chem Mater, 1995, 7(8): 1547-1551.
- [17] Nag A, Kutty T R N. The light induced valence change of europium in  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ : Eu involving transient crystal

- structure [J]. *J Mater Chem*, 2004, 14(1): 1598-1604.
- [18] You H, Nogami M. Optical properties and valence change of Europium ions in a sol-gel  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass by femtosecond laser pulses [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(29): 13980-13984.
- [19] Liu J, Wu Z, Gong M. Thermally stable luminescence of blue  $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphor for near-UV light-emitting diodes [J]. *Appl Phys B*, 2008, 93(2/3): 583-586.
- [20] Lei B F, Sha L, Zhang H R, et al. Preparation and luminescence properties of green-light-emitting afterglow phosphor  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  [J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12(12): 2177-2181.
- [21] Wang J, Zhang M, Zhang Q, et al. The photoluminescence and thermoluminescence properties of novel green long-lasting phosphorescence materials  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  [J]. *Appl Phys B*, 2007, 87(2): 249-254.
- [22] Hörkner W, Müller-Buschbaum H K. Zur kristallstruktur von  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie*, 1979, 451(1): 40-44.
- [23] Qiu J R, Kojima K, Miura K, et al. Infrared femtosecond laser pulse induced permanent reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in a fluorozirconate glass [J]. *Opt Lett*, 1999, 24(11): 786-788.
- [24] Pires A M, Davolos M R. Luminescence of Europium (III) and Manganese (II) in Barium and Zinc Orthosilicate [J]. *Chem Mater*, 2001, 13(1): 21-27.
- [25] Dorenbos P. Energy of the first  $4f^7-4f^65d^1$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  ions in inorganic compounds [J]. *J Lumines*, 2003, 104(4): 239-260.
- [26] Lei B, Li N, Zhang H, et al. Synthesis and luminescence properties of cube-structured  $\text{CaSnO}_3/\text{RE}^{3+}$  (RE = Pr, Tb) Long-Lasting Phosphors [J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(7): H623-H630.
- [27] Liu C B, Che G B, Xu Z L, et al. Luminescence properties of a  $\text{Tb}^{3+}$  activated long-afterglow phosphor [J]. *J Alloys Compd*, 2009, 474(1): 250-253.
- [28] Che G B, Liu C B, Liu X Y, et al. Luminescence properties of a new  $\text{Mn}^{2+}$  activated red long-afterglow phosphor [J]. *J Phys and Chem Solids*, 2008, 69(8): 2091-2095.
- [29] Diallo P T, Jeanlouis K, Boutinaud P, et al. Improvement of the optical performances of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{CaTiO}_3$  [J]. *J Alloys Compd*, 2001, 323-324(12): 218-222.
- [30] Li C Y, Su Q, Qiu J R. Development of long-lasting phosphorescent materials doped by re ions. [J]. *Journal of Luminescence*, 2003, 24(1): 19-27.
- [31] Shalgaonkar C S, Narlikar A V. Review: a review of the recent methods for determining trap depth from glow curves [J]. *J Mater Sci*, 1972, 7(12): 1465-1471.
- [32] Holtz P O, Monemar B, Loykowski H. Optical properties of Ag-related centers in bulk  $\text{ZnSe}$  [J]. *J Phys Rev B*, 1985, 32(2): 986-996.
- [33] Yu L X, Song H, Lu S, et al. Thermal quenching characteristics in  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$  nanoparticles and nanowires [J]. *Mater Res Bull*, 2004, 39(13): 2083-2088.
- [34] Liu C C, Liu R S, Tang Y S, et al. Full-Color and Thermally Stable  $\text{KSrPO}_4:\text{Ln}$  (Ln = Eu, Tb, Sm) Phosphors for White-Light-Emitting Diodes [J]. *J Electrochem Soc*, 2008, 155(9): J248-J251.
- [35] Baginskiy I, Liu R S. Significant Improved Luminescence Intensity of  $\text{Eu}^{2+}$ -Doped  $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$  Green Phosphor for White LEDs Synthesized Through Two-Stage Method [J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(5): G29-G32.
- [36] Fonger W H, Struck C W,  $\text{Eu}_3^{3+}$  D Resonance Quenching to the Charge-Transfer States in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , and  $\text{LaOCl}$  [J]. *J Chem Phys*, 1970, 52(12): 63-64.
- [37] Zhang S, Nakai Y, Tsuboi T, et al. The Thermal Stabilities of Luminescence and Microstructures of  $\text{Eu}^{2+}$ -Doped  $\text{KBaPO}_4$  and  $\text{NaSrPO}_4$  with  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  Type Structure [J]. *Inorg Chem*, 2011, 50(7): 2897-2904.
- [38] Peng M, Pei Z, Hong G, et al. The reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}$  prepared in air and the luminescence of  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphor [J]. *J Mater Chem*, 2003, 13: 1202-1205.
- [39] Peng M, Hong G. Reduction from  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  [J]. *J Lumines*, 2007, 127(2): 735-740.
- [40] Su Q, Zeng Q H, Pei Z W. The application and a substitution defect model for  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  reduction in non-reducing atmospheres in borates containing  $\text{BO}_4$  anion groups [J]. *J Phys and chem of solids*, 2000, 61(1): 9-12.
- [41] Pei Z W, Su Q, Zhang J. The valence change from  $\text{RE}^{3+}$  to  $\text{RE}^{2+}$  (RE = Eu, Sm, Yb) in  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{RE}$  prepared in air and the spectral properties of  $\text{RE}^{2+}$  [J]. *J Alloys Compd*, 1993, 198(1-2): 51-53.
- [42] Su Q, Liang H, Hu L, et al. Preparation of divalent rare earth ions in air by aliovalent substitution and spectroscopic properties of  $\text{Ln}^{2+}$  [J]. *J Alloys Compd*, 2002, 344(1/2): 132-136.
- [43] 杨志平, 刘玉峰.  $\text{Eu}^{2+}$  激活的  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  绿色荧光粉的制备和发光特性研究 [J]. *物理学报*, 2006, 55(9): 4946. Yang Z P, Liu Y F. Preparation and luminescence characteristics of  $\text{Eu}^{2+}$  activated  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  green-emitting phosphor [J]. *Acta Phys Sin*, 2006, 9(55): 4946.
- [44] 谢伟, 王银海, 胡义华, 等.  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}, \text{Dy}$  的制备与红色长余辉发光性能研究 [J]. *物理学报*, 2010, 59(5): 1148. Xie W, Wang Y H, Hu Y H, et al. Preparation and luminescence properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}, \text{Dy}$  red long afterglow materials [J]. *Acta Phys Sin*, 2010, 59(5): 1148.