

# Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 在 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中的发光及 Eu<sup>2+</sup> → Mn<sup>2+</sup> 能量传递\*

杨志平<sup>1)†</sup> 杨广伟<sup>1)</sup> 王少丽<sup>1)</sup> 田 晶<sup>2)</sup> 李盼来<sup>1)</sup> 李 旭<sup>1)</sup>

1) 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

2) 河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

(2007 年 3 月 16 日收到, 2007 年 4 月 5 日收到修改稿)

采用高温固相法合成了 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 荧光粉, 并对其发光性质及 Eu<sup>2+</sup> 对 Mn<sup>2+</sup> 的能量传递机理进行了研究. Eu<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 在 380 nm 和 670 nm 的发射峰分别由 Eu<sup>2+</sup> 的 5d—4f 跃迁和 Mn<sup>2+</sup> 的 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G)—<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S) 跃迁产生. Eu<sup>2+</sup> 对 Mn<sup>2+</sup> 的发光有很强的敏化作用. 根据 Dexter 电多极相互作用的能量传递概率公式, 判断出 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中 Eu<sup>2+</sup> 对 Mn<sup>2+</sup> 的能量传递属于电偶极-电四极相互作用引起的共振能量传递.

关键词: 磷酸盐, Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, 能量传递

PACC: 7855

## 1. 引 言

Mn<sup>2+</sup> 具有 5 个 3d 电子, 其基态为 <sup>6</sup>S<sub>5/2</sub>, 第一激发态为 <sup>4</sup>G. 独立存在时, <sup>6</sup>S<sub>5/2</sub>—<sup>4</sup>G 的跃迁是自旋禁戒的. 二者间的跃迁吸收和发射都很弱. 但当 Mn<sup>2+</sup> 作为激活剂进入基质晶格后, <sup>6</sup>S<sub>5/2</sub> 和 <sup>4</sup>G 能级受晶体场的干扰而发生劈裂, 自旋禁戒被部分解除, 跃迁概率增大, 发光成为可能. 发光的波长和强弱与晶场对跃迁禁戒性的解除程度有关. 随 Mn<sup>2+</sup> 所处基质和被取代的格位不同, 其光致发光的波长可在 500—700 nm 之间变化. 同时, 在 ZnS 等一些禁戒解除程度较高的基质中, 呈现了很强的发光.

Mn<sup>2+</sup> 被广泛用于硅酸盐、硼酸盐及磷酸盐中作为激活剂, 并和其他激活离子一起构成双激活用于卤磷酸盐及其他许多荧光粉中以获得白光. 但在这些基质中, 由于晶场对 d—d 跃迁禁戒的解除程度不够, 导致对紫外吸收很弱, 直接激发的发光也较弱, 因此常常选择使用合适的敏化剂来提高 Mn<sup>2+</sup> 的发光效率. 一些稀土离子如 Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup> 等均对 Mn<sup>2+</sup> 的发光有很强的敏化作用<sup>[1-3]</sup>, 其中以 Eu<sup>2+</sup> 对 Mn<sup>2+</sup> 的敏化效果最好. 例如 Eu<sup>2+</sup> 在磷酸盐<sup>[2]</sup>、硅酸

盐<sup>[4]</sup>、铝酸盐<sup>[5]</sup>及卤化物<sup>[6]</sup>中对 Mn<sup>2+</sup> 均有很好的敏化作用.

本文采用高温固相法合成了 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 荧光粉, 并对其发光性质及 Eu<sup>2+</sup> 对 Mn<sup>2+</sup> 的能量传递机理进行了研究.

## 2. 实 验

所用试剂为 BaCO<sub>3</sub> (A. R.), ZnO (A. R.), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (A. R.), MnCO<sub>3</sub> (A. R.) 和高纯 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%). 按所设计的化学计量比称取以上原料, 在玛瑙研钵中研磨均匀后, 置于刚玉坩埚内. 利用高温固相反应, 在还原气氛下于 900℃ 烧结 3 h, 得到不同掺杂离子浓度的 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xEu<sup>2+</sup>, yMn<sup>2+</sup> 系列样品.

采用美国 XRD6000 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪 (辐射源为 Cu 靶 K<sub>α</sub>, 40 kV, 40 mA, λ = 0.15406 nm) 测定样品的粉末衍射图. 用日本岛津 RF540 荧光分光光度计测量材料的激发光谱 (激发源为 150 W 汞灯, 分辨率为 0.1 nm). 美国 SPEX-1404 双光栅光谱仪测量发射光谱 (分辨率为 0.01 nm). 所有测量均在室温下进行.

\* 河北省科学技术发展基金 (51215103b) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yangzhiping786@sohu.com

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 的晶体结构

图 1 是样品 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 的 XRD 图. 扫描速度为 8°/min, 步长 0.06°, 扫描范围 10°—60°. 通过与标准粉末衍射卡片对比, 所得样品的 XRD 衍射峰数据与 JCPDS50-0361 卡片数据一致, 说明所制得的样品为纯相 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶体.

BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 属于三斜晶系, 具有 *P*-1(2) 空间群结构, 晶格常数  $a = 5.315$ ,  $b = 7.3108$ ,  $c = 7.5775$ . BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中存在 Ba<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 和 P<sup>5+</sup> 三种阳离子格位. 掺杂离子 Eu<sup>2+</sup> (0.12 nm) 和 Mn<sup>2+</sup> (0.066 nm) 分别与 Ba<sup>2+</sup> (0.134 nm) 和 Zn<sup>2+</sup> (0.06 nm) 的有效离子半径接近, 而与 P<sup>5+</sup> (0.017 nm) 差别很大. 据此推测, Eu<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 进入基质晶格后分别取代 Ba<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup>, 由于掺杂量小且离子半径接近而对基质晶体结构没有明显影响<sup>[2]</sup>.

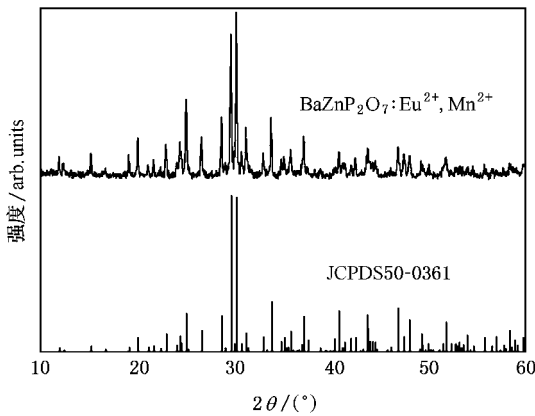


图 1 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 的 XRD 图

#### 3.2. BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的发光性质

BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> 在 350 nm 激发下, 发射峰值位于 380 nm, 归属于 Eu<sup>2+</sup> 离子的 4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>(t<sub>2g</sub>)—4f<sup>7</sup>(<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>) 能级跃迁. 这个 5d—4f 跃迁是一个允许的电偶极跃迁, 由于 5d 能级裸露在外, 受晶场环境影响很大, 不同的晶体结构中 5d 能级以不同的方式分裂. 这使 Eu<sup>2+</sup> 在不同的晶体结构中可以发射从紫外到可见光区不同波长的光<sup>[7]</sup>.

监测 Eu<sup>2+</sup> 的 380 nm 发射峰, 测得其激发光谱, 激发谱为很宽的带谱, 其主峰值位于 350 nm, 属于 Eu<sup>2+</sup> 的 f—d 跃迁特征激发谱带.

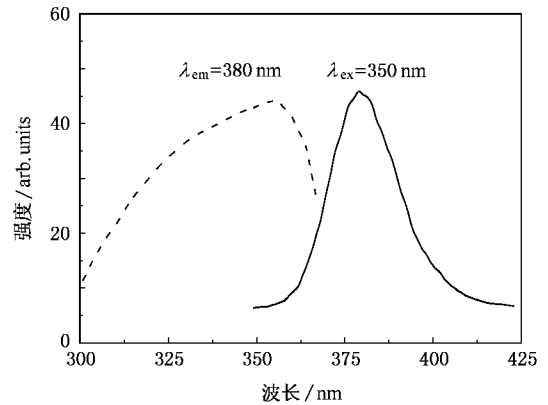


图 2 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的激发光谱和发射光谱

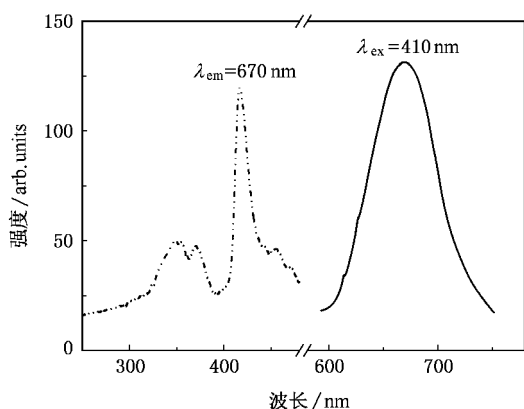
#### 3.3. BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Mn<sup>2+</sup> 的发光性质

Mn<sup>2+</sup> 的跃迁发射为自旋禁戒的 d—d 跃迁, 在 Ba<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中均未观察到单掺 Mn<sup>2+</sup> 的直接发射. 对于 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Mn<sup>2+</sup>, 在 410 nm 激发下可以观察到峰值位于 670 nm 的发射宽带, 但强度较弱, 说明 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的晶场环境对 Mn<sup>2+</sup> 的自旋禁戒形成了一定程度的解除, d—d 跃迁变成允许. 一般认为, 当 d—d 跃迁发生时, Mn<sup>2+</sup> 的基态 <sup>6</sup>S<sub>5/2</sub> 和第一激发态 <sup>4</sup>G 在晶场的干扰下分别劈裂成多个子能级. 特征的宽带发射由 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G)—<sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S) 跃迁产生. Mn<sup>2+</sup> 所处基质和取代的格位均能影响到能级劈裂的程度, 从而呈现不同颜色的发光. 对于 Mn<sup>2+</sup> 的配位离子都是氧的情况, Linwood 和 Weyl 给出一个规律: 当 Mn<sup>2+</sup> 处于四面体配位时发绿光, 处于八面体配位时发红光<sup>[8]</sup>. 据此可以推断, 在 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Mn<sup>2+</sup> 样品中, Mn<sup>2+</sup> 进入基质晶格取代了处于八面体配位的 Zn<sup>2+</sup> 而形成了 670 nm 的红光发射.

监测 670 nm 发射峰得 Mn<sup>2+</sup> 的激发光谱, 激发峰值位于 350 nm, 372 nm, 416 nm, 455 nm 和 468 nm, 分别对应了 Mn<sup>2+</sup> 的 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)—<sup>4</sup>E(<sup>4</sup>D), <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)—<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>D), <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)—[<sup>4</sup>A<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G), <sup>4</sup>E(<sup>4</sup>G)], <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)—<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>G) 和 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S)—<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G) 能级跃迁吸收.

#### 3.4. Eu<sup>2+</sup> 对 Mn<sup>2+</sup> 发光的敏化作用

在 Eu<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 共掺的 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中可以同时观察到 Eu<sup>2+</sup> 的 380 nm 和 Mn<sup>2+</sup> 的 670 nm 发射峰. 固定 Eu<sup>2+</sup> 浓度为 0.03 mol, 改变 Mn<sup>2+</sup> 的掺杂浓度, 得到 BaZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.03Eu<sup>2+</sup>, yMn<sup>2+</sup> 的发射光谱如图 4. 可见, 随 Mn<sup>2+</sup> 浓度的增加, Eu<sup>2+</sup> 的 380 nm 发射峰强度

图3  $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$  的激发光谱和发射光谱

减小而  $\text{Mn}^{2+}$  的 670 nm 发射峰强度增强,表明在  $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  中  $\text{Eu}^{2+}$  对  $\text{Mn}^{2+}$  的发光有明显的敏化作用.

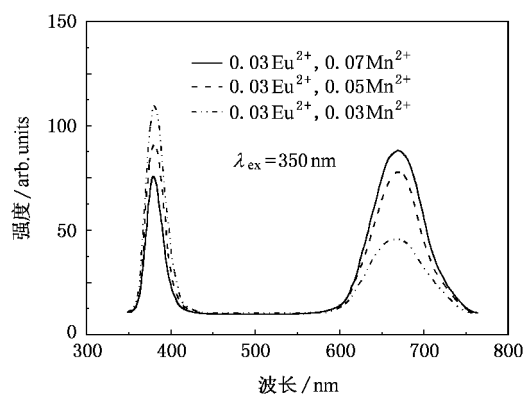
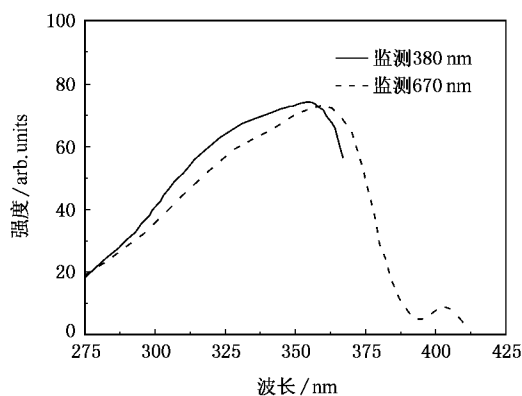
图4  $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$  的发射光谱

图5为  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  共掺的样品分别监测 380 nm 和 670 nm 发射峰所得的激发光谱.  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的激发峰基本一致,并和图2中单掺  $\text{Eu}^{2+}$  时的激发峰相似,而图3中单掺  $\text{Mn}^{2+}$  时的三组特征激发峰则基本消失.这表明  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  共掺时,  $\text{Mn}^{2+}$  中心的直接激发很弱,其 670 nm 的发射主要来自  $\text{Eu}^{2+}$  中心向  $\text{Mn}^{2+}$  中心的能量传递.

### 3.5. $\text{BaZnP}_2\text{O}_7$ 中 $\text{Eu}^{2+}$ 对 $\text{Mn}^{2+}$ 的能量传递机理

在稀土和过渡族元素激活的材料中,能量施主和受主间的共振传递是最主要的能量传递方式.而能够形成共振传递的必要条件是施主的发射光谱和受主的激发光谱必须存在重叠.在稀土离子  $\text{Eu}^{2+}$  和过渡族离子  $\text{Mn}^{2+}$  共激活的  $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  中,  $\text{Eu}^{2+}$  的 380 nm 发射峰和  $\text{Mn}^{2+}$  的 372 nm 激发峰

图5  $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$  的激发光谱

几乎完全重合,因此可以判定  $\text{Eu}^{2+}$  对  $\text{Mn}^{2+}$  的敏化来源于共振能量传递.

共振能量传递分为交换相互作用和电多极相互作用两种传递方式.交换相互作用要求施主和受主的波函数相互重叠,即两者在晶格中的间距  $R_0$  应小于 0.3—0.4 nm<sup>[9]</sup>.对具体的样品,由公式

$$C_0 = \left( \frac{4/3\pi R_0^3}{V_0} \right)^{-1}$$

可得出  $R_0$ .式中的  $V_0$  为单胞体积;  $C_0$  为临界浓度,即随受主的增加,施主的发光强度下降,当其下降到无受主时的一半强度时(即当  $I = I_0/2$  时)受主的浓度.对于  $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  样品,  $V_0$  为 0.286 nm<sup>3</sup>,实验得出  $C_0$  为 0.085 mol,算得  $R_0 = 0.9$  nm.由此可确定  $\text{Eu}^{2+}$  对  $\text{Mn}^{2+}$  以电多极相互作用传递能量.

根据 Dexter 电多极相互作用的能量传递概率公式<sup>[10]</sup>

$$P_{SA} = (4\pi^2/h) \iint \int g(W'_s)g(W_A) |M^2| dW'_s dW'_A d(h\nu), \quad (1)$$

式中的  $g(W'_s)$  和  $g(W_A)$  为统计权重因子,跃迁矩阵元  $M = \int \varphi_i \delta H \varphi_f d\tau$ , 式中的  $\delta H$  是激活剂和敏化剂间库仑相互作用算子,它与范德瓦耳斯力算子具有相同形式<sup>[10]</sup>,即

$$\delta H = -\frac{e^2}{KR^3} \left[ 3 \frac{(r_s \cdot P)(r_A \cdot R)}{KR^2} - r_s \cdot r_A \right],$$

式中的  $R$  为敏化剂与激活剂之间的距离.将  $M$  与  $\delta H$  的表达式代入(1)式中,并分别作偶极子-偶极子、偶极子-四极子、四极子-四极子三种相互作用的近似,经过演算可得出三种不同相互作用的共振能量传递的判别公式

$$P_{SA} \propto \left[ \frac{1}{R} \right]^n. \quad (2)$$

由于离子间距离  $R$  与离子浓度  $C$  的关系为  $C \propto 1/R^3$ , 同时, 可以用施主的发射强度比  $I_{S0}/I_S$  ( $I_{S0}$  与  $I_S$  分别为无受主和有受主时施主的发光强度) 来表征能量传递概率  $P_{SA}^{[2]}$ , 则(2)式可变为

$$I_{S0}/I_S \propto (C)^{n/3}. \quad (3)$$

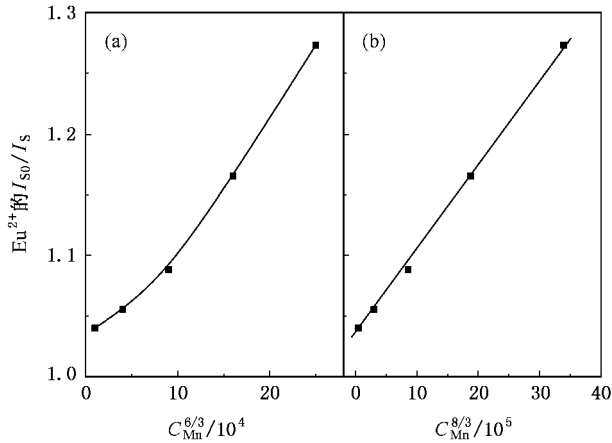


图 6  $\text{Eu}^{2+}$  的  $I_{S0}/I_S$  与  $C_{Mn}^{n/3}$  的关系曲线

对应  $n = 6, 8, 10$ , 分别判定为偶极子-偶极子, 偶极子-四极子, 四极子-四极子三种不同的相互作用.

做出  $\text{Eu}^{2+}$  的  $I_{S0}/I_S$  与  $C_{Mn}^{n/3}$  的关系曲线如图 6 所示, 发现只有当  $n = 8$  时, 二者间呈现明显的线性关系(图 6(b)), 表明在  $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  中  $\text{Eu}^{2+}$  对  $\text{Mn}^{2+}$  的能量传递属于电偶极-电四极相互作用引起的共振能量传递.

## 4. 结 论

本文研究了  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  共掺杂的  $\text{BaZnP}_2\text{O}_7$  在紫外光激发下的光谱特性, 在  $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  中  $\text{Eu}^{2+}$  占据  $\text{Ba}^{2+}$  格位由  $5d-4f$  跃迁产生 380 nm 的发射峰,  $\text{Mn}^{2+}$  占据  $\text{Zn}^{2+}$  格位由  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})-{}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  跃迁产生 670 nm 的发射峰. 掺入  $\text{Eu}^{2+}$  后大大增强了  $\text{Mn}^{2+}$  的发光强度, 得出  $\text{Eu}^{2+}$  对  $\text{Mn}^{2+}$  的发光有明显的敏化作用. 根据 Dexter 电多极相互作用的能量传递概率公式判断出  $\text{Eu}^{2+}$  对  $\text{Mn}^{2+}$  的能量传递属于电偶极-电四极相互作用引起的共振能量传递.

- [1] Hu J G, Wan G J, Hu X F et al 2005 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **23** 537 (in Chinese) [胡建国、万国江、胡学芳等 2005 中国稀土学报 **23** 537]
- [2] Yang W J, Chen T M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 101903
- [3] Chen Y H, Shi C S, Yan W Z et al 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 061906
- [4] Qiao B, Zhang Z T, Tang Z L et al 2003 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **21** 192 (in Chinese) [乔彬、张中太、唐子龙等 2003 中国稀土学报 **21** 192]
- [5] Pang Y L 2006 *J. Chin. Spec. Lab.* **23** 918 (in Chinese) [庞彦

龙 2006 光谱实验室 **23** 918]

- [6] Caldino U G, Munoz A F, Rubio J O 1993 *J. Phys. Condens. Matter* **5** 195
- [7] Fang Y, Zhuang W D, Sun Y M et al 2004 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **22** 122
- [8] Liu H K 1985 *Prog. Phys.* **5** 206 (in Chinese) [刘洪楷 1985 物理学进展 **5** 206]
- [9] Van Uitert L G 1971 *J. Lumin.* **4** 1
- [10] Curie D 1963 *Lumin. Cryst.* (Eng. London: Methuen) 221

# Luminescence and energy transfer of $\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ in $\text{BaZnP}_2\text{O}_7$ \*

Yang Zhi-Ping<sup>1)†</sup> Yang Guang-Wei<sup>1)</sup> Wang Shao-Li<sup>1)</sup> Tian Jing<sup>2)</sup> Li Pan-Lai<sup>1)</sup> Li Xu<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> College of Physic Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

<sup>2)</sup> College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 16 March 2007; revised manuscript received 5 April 2007)

## Abstract

The  $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphor was synthesized by high temperature solid state reaction. The luminescence properties and the energy transfer between  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  were investigated. The emission bands of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  peaking at 380 nm and 670 nm were originated from  $5d-4f$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  which partly substituted the  $\text{Ba}^{2+}$  sites and  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})-{}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  transition of  $\text{Mn}^{2+}$  occupying  $\text{Zn}^{2+}$  sites, respectively. The dependence of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  luminescence properties on their concentration was investigated. With the increasing  $\text{Mn}^{2+}$  dopant content, the intensity of  $\text{Eu}^{2+}$  was observed to decrease, but the intensity of  $\text{Mn}^{2+}$  was simultaneously found to increase. It is suggested from this phenomenon that  $\text{Mn}^{2+}$  ion is sensitized by  $\text{Eu}^{2+}$  ion, in other words, there is an energy transfer from  $\text{Eu}^{2+}$  to  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{BaZnP}_2\text{O}_7$  host. According to the Dexter's energy transfer formula of multipolar interaction, we have demonstrated that the energy transfer between  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  is due to the electric dipole-quadrupole interaction of the resonance transfer.

**Keywords** : phosphate,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , energy transfer

**PACC** : 7855

\* Project supported by the Technology Development Foundation of Hebei Province, China (Grant No. 51215103b)

† E-mail : yangzhiping786@sohu.com