

P 掺杂对绿色荧光粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 性能的影响*

廖秋荣 庄卫东† 夏天 刘荣辉 胡运生 滕晓明 刘元红

(北京有色金属研究总院稀土材料国家工程研究中心, 有研稀土新材料股份有限公司, 北京 100088)

(2008 年 7 月 30 日收到, 2008 年 10 月 22 日收到修改稿)

采用高温固相法合成 P 掺杂的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉, 其中 P 通过 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 引入. 利用 X 射线衍射谱、傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、能量色散谱、真空紫外光谱等研究了 P 掺杂对 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 晶体结构、微观形貌、发光性能等的影响. 研究表明 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 具有助熔剂的作用, 它的加入有助于荧光粉的晶化, 改善荧光粉的形貌. P 掺杂进入晶格, 使得晶胞参数变小, 从而改变了 Mn^{2+} 的晶体场环境, 引起发射光谱蓝移, 色坐标 x 值降低. P 掺杂能有效提高基质对真空紫外线的吸收, 从而提高真空紫外激发下的发光强度.

关键词: P 掺杂, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$, 晶体结构, 真空紫外

PACC: 7855

1. 引 言

近几年, 等离子平板显示器件(PDP)发展迅速, 它具有屏幕大、视角宽、清晰度高、图像无畸变、重量轻等诸多优点, 已成为高清晰度大屏幕显示的佼佼者. PDP 是利用 Xe 或 Xe-Ne 等惰性气体电离辐射出 147 和 172 nm 的真空紫外光(VUV)来激发红、绿、蓝三基色荧光粉而发光显示图像的. 目前 PDP 用绿色荧光粉主要有硅酸盐、铝酸盐和硼酸盐三个系列, 其中 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 已被广泛采用, 但其存在余辉时间长、放电电压高等缺点^[1], 因此很有必要研究改善现有 PDP 用铝酸盐、硼酸盐绿粉的性能, 使其成为硅酸盐绿粉的替代产品.

传统的铝酸盐绿粉 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 发光强度较差. 已有报道通过 Mg、Sr、B 等掺杂来改善其发光性能^[2-5], 其中 Mg 掺杂效果较好. 掺杂 Mg 后 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 中的贫 Ba 相转化成 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 相, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 是良好的 PDP 荧光粉基质, PDP 蓝色荧光粉即为掺 Eu^{2+} 的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ^[6], 因此本文以 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 为基质合成铝酸盐绿粉. 同时我们注意到 PO_4^{3-} 基团在 150nm 附近有较好的吸收, 对应着 PDP 的 VUV 激发波段, 因此预期在铝酸盐荧光粉中掺杂 P 可能增强其在 147nm 的吸收, 改善发光效率. 在此基础上, 本文研

究了 P 掺杂对铝酸盐 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉晶体结构、微观形貌、发光性能等的影响.

2. 实 验

采用高温固相反应法合成样品. 按化学计量比精确称量分析纯的 BaCO_3 , MgO , Al_2O_3 , MnCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. 将以上原料于玛瑙研钵中研磨混匀, 装入纯氧化铝坩埚中, 在还原气氛下 1400℃ 保温 2 h. P 的名义掺杂量 x , 即原料中 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与 BaCO_3 的摩尔比为 0—0.42, 每个样品 P 掺杂量 x 间隔为 0.06.

样品的 VUV 光谱测量是在北京正负电子对撞机国家实验室同步辐射 VUV 光谱实验站进行的, 采用水杨酸钠激发光谱作为基准对光谱进行校正. 亮度和色坐标等发光性能的测量采用 PDP-II 型 VUV 荧光粉发光性能测试系统进行. X 射线衍射(XRD)分析利用日本理学 D/MAX 2500 型转靶 XRD 仪(Cu 靶). 用 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 750 型傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪测量了样品的红外吸收光谱. 微观形貌测试采用荷兰飞利浦公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM). 能量色散谱(EDS)测试在日本 HORIBA 公司生产的 EMAX ENERGY EX250 型 EDS 谱仪上进行.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB601104)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wdzhuang@126.com

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构分析

基质 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 属六方晶系, $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 空间群^[7]. $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 具有 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构, 由紧密堆积的尖晶石基块 (MgAl_2O_4) 和镜面层 (BaO) 组成, 尖晶石基块由 AlO_4 四面体、 AlO_6 八面体和 MgO_4 四面体等组成.

图 1 为掺 P 前后 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 样品的 XRD 谱. 从图 1 可以看出, 掺 P 后的样品衍射峰强度明显强于未掺 P 的样品; 当掺 P 量 $x = 0.42$ 时, 样品出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 杂相 (图中用圆圈 \bigcirc 标出); 随着掺 P 量的增加, 衍射峰总体有向高角度偏移的趋势. 表 1 列出了掺 P 前后 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 晶胞参数的变化. 由表 1 可知, 随着掺 P 量的增加, 晶胞参数 a, c 值减小, 晶胞体积 V 也减小. 掺 P 后样品的衍射峰增强说明 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 起到助熔的作用, 有利于 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 的晶化. 晶胞参数的变化可能是由于 P 掺杂进入晶格中引起晶格畸变造成的.

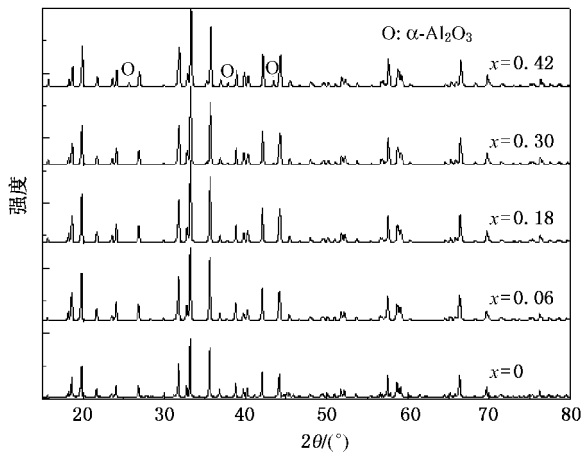


图 1 不同掺 P 量 x 的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 的 XRD 谱

为确认 P 是否掺杂进入晶格, 我们选择了掺 P 量 $x = 0.18$ 样品中的一个干净晶粒的表面进行 EDS 分析, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 除了 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 中的主要元素外, 还观察到 P 的峰. 而在该样品的 XRD 谱中, 除了 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 相外并没有观察到其他相存在, 结合晶胞参数的变化, 说明 P 掺杂进入晶格当中.

P 掺杂进入晶格中最可能取代 AlO_4 四面体中

Al 的位置, 因为 P 倾向于与 O 以四配位方式结合, 且 P^{5+} 与四面体中 Al^{3+} 的有效半径最为接近^[8]. 由于 P^{5+} 的半径小于 Al^{3+} 的半径, 使得掺 P 后, 晶格产生畸变, 晶胞参数变小. P^{5+} 掺杂取代 Al^{3+} 属于不等价取代, 我们分析认为在低掺杂浓度下, 通过 Mn^{2+} 取代 Al^{3+} 获得电荷平衡, 而在高掺杂浓度下晶格中产生 Al 空位使得电荷平衡. 所以, 低掺杂浓度下无 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 杂相产生, 而当掺 P 量 x 达到 0.42 时, 样品中清晰地出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 杂相.

表 1 掺 P 前后 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 的晶胞参数

掺 P 量 x	a/nm	c/nm	$V/10^{-3}\text{nm}^3$
0.00	0.5629(2)	2.2637(8)	621.18(5)
0.06	0.5628(2)	2.2637(5)	621.029(1)
0.18	0.5623(8)	2.2621(4)	619.594(5)
0.30	0.5619(9)	2.2614(8)	618.563(2)
0.42	0.5613(4)	2.2603(8)	616.825(2)

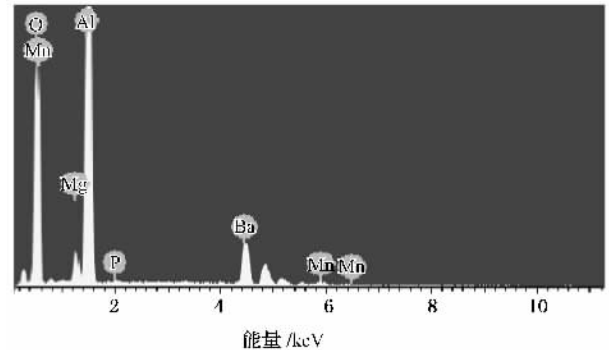


图 2 掺 P 量 $x = 0.18$ 的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 的 EDS

3.2. 红外光谱分析

利用傅里叶红外吸收技术进一步对掺 P 前后样品的结构进行表征, 图 3 为 FT-IR 光谱. 图 3 未掺 P 样品的 FT-IR 光谱中 $468, 568, 1007\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰属于 AlO_6 基团的吸收峰, 而位于 $700\text{—}775\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰属于 AlO_4 基团的吸收峰, 位于 665 cm^{-1} 处的峰对应于 Al—O 键的伸缩振动和变形振动. 随着 P 掺杂量的增加, 逐渐在 493 cm^{-1} 附近及 $1030\text{—}1200\text{ cm}^{-1}$ 之间出现吸收峰 (图中箭头所指处). 493 cm^{-1} 的峰对应于 PO_4 四面体的弯曲振动, 而 $1030\text{—}1200\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰对应于 PO_4 四面体的非对称振动^[9]. 从以上 FT-IR 光谱分析表明, 样品中的 P 原子是以正四面体方式与 O 原子结合的, 与以上推测 P 取代是 AlO_4 四面体中 Al 的位置相符.

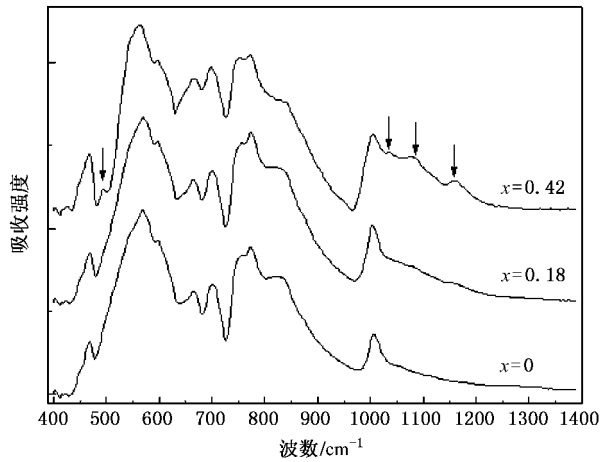


图3 不同掺 P 量 x 的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 的 FT-IR 谱

3.3. 表面形貌分析

图 4 为掺 P 前后样品的 SEM 照片. 从图 4 可以看到, 未掺杂样品形貌为六方片状颗粒, 片层较薄; 掺 P 量 $x=0.18$ 时, 片层变厚, 同时有一些颗粒长成球形, 颗粒表面比未掺杂样品光滑圆润. 增加 P 掺杂量 $x=0.42$ 时, 生成更多的球形颗粒, 但颗粒团聚严重, 尺寸变大. 文献 [10] 指出 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与 MgO 在低温时即可反应形成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, 该化合物熔点为 $1186\text{ }^\circ\text{C}$. 本文掺 P 样品在合成过程中可能形成低熔点的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, 当 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 熔化时, 液体的表面张力有助于粒子团聚. 同时, 这种溶液状态也有利于粒子移动和扩散, 使粒子之间有更多的接触机会, 促进粒子生长.

3.4. 发光性能

在铝酸盐中, Mn^{2+} 一般占据的是 Al^{3+} 或 Mg^{2+} 的位置^[5], 位于四面体中心, 发射主峰位于 515 nm 附近, 属于典型的 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子的 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁发射. 图 5 为不同掺 P 量样品在 147 nm 激发下的发射光谱. 由图 5 可知, 随着掺 P 量的增加, 发射主峰的强度先增加后减小, 在 $x=0.18$ 时达到最大; 发射主峰位置随掺 P 量的增加, 有向短波方向移动的趋势, 同时半高宽也变窄.

发射光谱的变化也导致了色坐标的变化. 表 2 列出了掺 P 量 x 由 0 增加到 0.42 时色坐标和相对亮度的数据. 色坐标 x 值随掺 P 量增加而减小, y 值先增加后减小. 亮度在掺 P 量 $x=0.18$ 时达到最大, 比未掺 P 时的亮度提高了 20%.

图 6 给出了不同掺 P 量的样品的 VUV 激发光

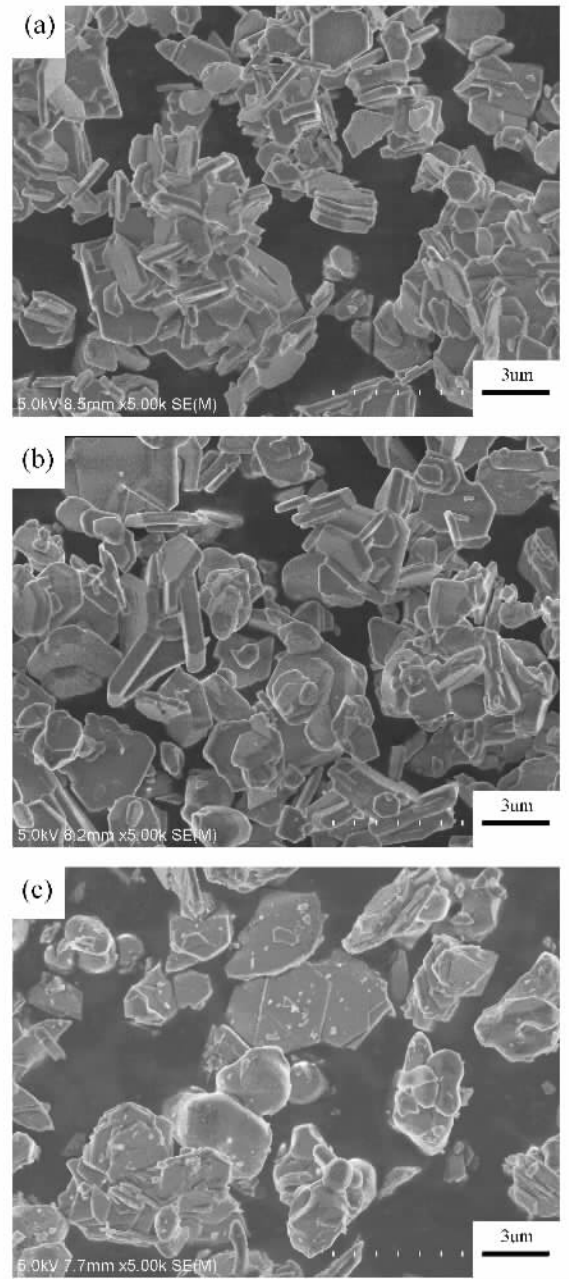


图4 不同掺 P 量 x 的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 的 SEM 照片 (a) $x=0$, (b) $x=0.18$, (c) $x=0.42$

表2 不同掺 P 量 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 的色坐标和相对发光亮度

掺 P 量 x /mol/mol	色坐标 (x, y)	相对亮度/%
0.00	(0.1462, 0.7391)	100.0
0.06	(0.1414, 0.7406)	107.8
0.12	(0.1389, 0.7433)	113.6
0.18	(0.1353, 0.7466)	120.4
0.24	(0.1342, 0.7440)	112.5
0.30	(0.1337, 0.7438)	105.6
0.42	(0.1334, 0.7426)	101.4

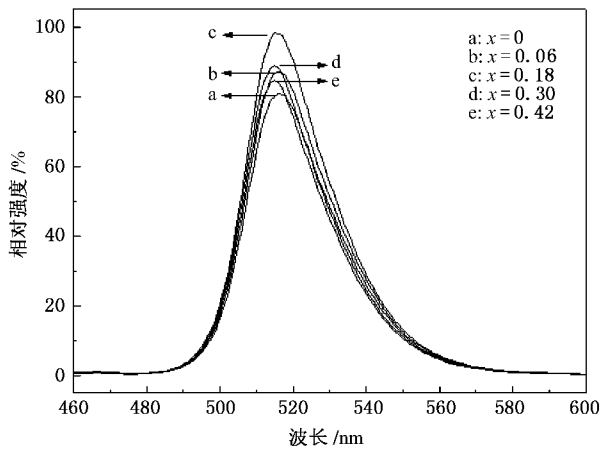


图5 不同掺 P 量 x 的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 147 \text{ nm}$)

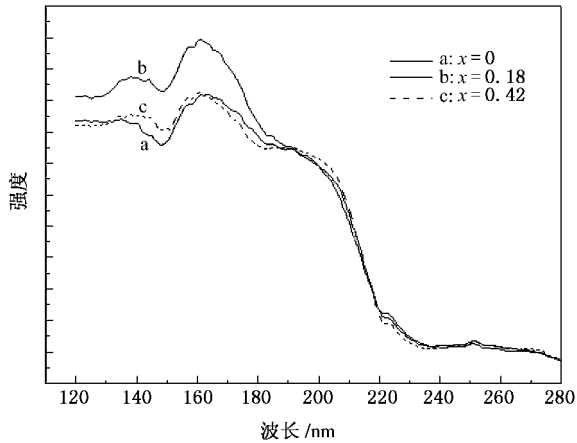


图6 不同掺 P 量 x 的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 的 VUV 激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 515 \text{ nm}$)

谱.不同掺 P 量的激发光谱结构基本一致,主要由 190 nm 以内的基质吸收带、190—200 nm 的 Mn^{2+} 跃迁吸收带组成,与文献 [2] 报道相一致.从图 6 可以看出,掺 P 后 Mn^{2+} 跃迁吸收基本没有变化,而基质吸收则明显增强.

P 掺杂对发光性能的影响可从两方面进行解释.首先,在合成荧光粉过程中,生成的磷酸盐具有助熔的作用,有助于荧光粉的结晶,进而提高荧光粉发光性能.其次,P 掺杂进入晶格,对晶体结构有影响,进而影响荧光粉的发光性能.P 进入晶格后降低了 Mn^{2+} 周围环境的对称性,根据 d^5 型过渡金属离子的 Tanabe-Sugano 图,对称性降低, Mn^{2+} 发射主峰蓝移^[11],与实验结果相符.同时,P 进入晶格也对基质吸收 VUV 能量有影响.磷酸盐中四配位的 PO_4^{3-}

阴离子最低分子内跃迁($2T_2 \rightarrow 2A_1, 3T_2$),经计算位于 7—10 eV,实验观察到的吸收带位于 7.8 eV (160 nm)—8.6 eV (145 nm),而多磷酸盐中观察到的吸收带位于更短的波段^[12].因此可知,适量 P 进入晶格使得基质在靠近 147 nm 波段的吸收增强,从而使发射强度增强.P 掺杂量过大($x > 0.18$)时,晶格中会出现过多的 P 进入晶格而产生的缺陷,同时有杂相产生,因此发光强度下降.

图 7 为本文制备的最佳样品、商品 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 及传统的铝酸盐荧光粉 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱图.从图 7 可以看出,在 147 nm 紫外光激发下,P 掺杂 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 发射主峰强度明显高于 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 及 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$,相对亮度达到了商品粉 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的 110%.P 掺杂 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 色坐标为 $x = 0.135, y = 0.746$,相比 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (色坐标为 $x = 0.224, y = 0.708$)或 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ (色坐标 $x = 0.182, y = 0.732$),其色坐标 x 值更小, y 值更大,它与红色、蓝色荧光粉在 CIE 色度图上可构成面积更大的色域三角形,从而达到高色域覆盖率、更理想色彩呈现性的良好效果.此外,使用低色坐标 x 值的荧光粉可以减少光衰严重的蓝粉的用量,延长 PDP 的使用寿命.

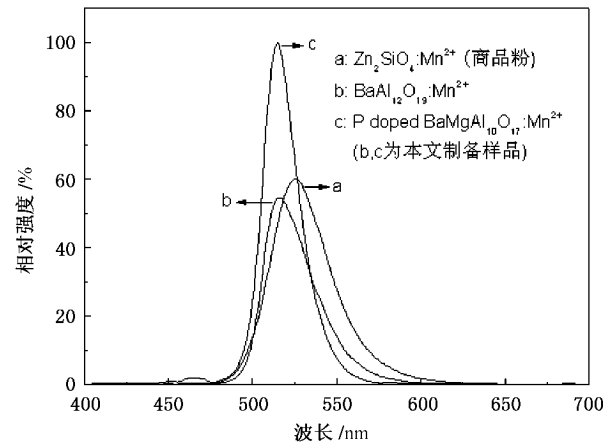


图7 本文制备的 P 掺杂 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 、商品 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 和传统 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱比较($\lambda_{\text{ex}} = 147 \text{ nm}$)

4. 结 论

采用高温固相法合成了 P 掺杂的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉,研究了 P 掺杂量对荧光粉的晶体结构、微观形貌、发光性能等的影响.研究表明:原料中

加入的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 起到了助熔的作用,有利于荧光粉的晶化,对荧光粉的形貌也有改善作用,使其更接近于球形.P 掺杂进入晶格中,晶胞参数和晶胞体积均随着 P 掺杂量增加而减小,P 可能取代的是四面体中 Al 的位置.P 的掺杂有助于基质对 VUV 光的吸收,提高 VUV 光激发下的发射强度;P 掺杂还对 Mn^{2+} 的发射有影响,随着 P 掺杂量的增加发射主峰

发生蓝移,半高宽变窄,色坐标 x 值降低.本文制备的 P 掺杂 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉亮度达到商品粉 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的 110%,并且色坐标优于商品粉.

感谢北京正负电子对撞机国家实验室同步辐射 VUV 光谱实验站及陶冶博士在 VUV 光谱测量上给予的帮助.

- [1] Lu S, Copeland T, Lee B, Tong W, Wagner B, Park W, Zhang F 2001 *J. Phys. Chem. Solids* **62** 777
- [2] Zhuang W D, Cui X Z, Yu Z J, Huang X W, He H Q, Sheng Z K, Han J X 2001 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **19** 586 (in Chinese) [庄卫东、崔向中、鱼志坚、黄小卫、何华强、盛照昆、韩均祥 2001 中国稀土学报 **19** 586]
- [3] Im S, Manashirov O Y 2002 *United States Patent* US6494967 B1
- [4] Hisamune T, Nabu M, Ohto A, Ohto A, Oguri Y, Endo T 2001 *J. Light Vis. Env.* **25** 19
- [5] Jung K, Lee H, Kang Y, Park S, Yang Y 2005 *Chem. Mater.* **17** 2729
- [6] Deng C Y, He D W, Zhuang W D, Wang Y S, Kang K, Huang X W 2004 *Chin. Phys.* **13** 473
- [7] Kim Y, Kan G, Lee J, Jung M, Kim K 2002 *J. Mater. Sci. Lett.* **21** 219
- [8] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
- [9] Temane R, Cohen-Adad M T, Boulon G, Florian P, Massiot D, Trabelsi-Ayed M, Kbir-Agrigui N 2003 *Solid State Ion.* **160** 183
- [10] Yang J, Liao X P, Lang X C, Zhu L H, Zhang Z 2001 *China Ceram.* **22** 22 (in Chinese) [杨 劲、廖学品、郎小川、祝琳华、张 昭 2001 中国陶瓷 **22** 22]
- [11] Palumbo D T, Brown J J 1970 *J. Electrochem. Soc.* **117** 1184
- [12] Hong G Y, Zeng X Q, You H P, Wu X Y 2004 *J. Chin. Ceram. Soc.* **32** 231 (in Chinese) [洪广言、曾小青、尤洪鹏、吴雪艳 2004 硅酸盐学报 **32** 231]

Effect of phosphor-doping on optical properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ *

Liao Qiu-Rong Zhuang Wei-Dong[†] Xia Tian Liu Rong-Hui Hu Yun-Sheng Teng Xiao-Ming Liu Yuan-Hong
(*National Engineering Research Center for Rare Earth Materials, Girem Advanced Materials Co. Ltd.,
General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China*)
(Received 30 July 2008 ; revised manuscript received 22 October 2008)

Abstract

The diammonium phosphate was added as start material to synthesize P-doped $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ phosphors, which were prepared by high temperature solid state technology. The effect of P-doping on the structure, morphology and luminescent properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ were determined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and vacuum ultraviolet (VUV) spectra. The results show that P doping is conducive to the crystallization of the phosphors and improving the morphology. The lattice parameters become smaller when the phosphor is doped with P. The P doping makes the emission spectra to blue-shift and the CIE x value to decrease. At appropriate P concentration, the absorption of the matrix in VUV range is improved, and the emission intensity under VUV excitation is enhanced.

Keywords: P-doping, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$, crystal structure, vacuum ultraviolet

PACC: 7855

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No.2006CB601104).

[†] Corresponding author. E-mail: wdzhuang@126.com