

# 节能灯用 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的劣化机理研究\*

周美娇 张加驰<sup>†</sup> 王育华

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2011年6月16日收到; 2011年8月12日收到修改稿)

对节能灯用  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的热劣化和紫外辐照劣化机理进行了对比研究. 发现热处理和紫外辐照处理均对  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  产生明显的发光劣化作用. 研究表明: 热劣化主要涉及到  $\text{Eu}^{2+}$  的氧化及其格位偏移, 而紫外辐照劣化与上述过程无关. 紫外辐照劣化主要源自高能紫外辐照使  $\text{Eu}^{2+}$  处于更加不稳定的状态, 从而降低  $\text{Eu}^{2+}$  的直接吸收和发射强度.

**关键词:**  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ , 热劣化, 紫外辐照劣化

**PACS:** 41.60.-m, 42.40.My

## 1 引言

目前的节能灯和等离子平板显示 (PDP) 所采用的真空紫外发光材料是根据不同色温要求由红、绿、蓝三基色荧光粉按不同比例配制而成. 由于蓝粉发射波长和光谱能量分布对无汞荧光灯的光效、色温、光衰和显色性有关键性的影响, 所以节能灯产品的最终性能很大程度上依赖于蓝粉的质量. 在过去很长时间内商用蓝粉是  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM:  $\text{Eu}^{2+}$ )<sup>[1-3]</sup>. 然而, 由于 BAM 自身结构的不稳定, 在制灯或涂屏工艺中存在两种严重的发光劣化现象: 1) 热劣化, 即在涂屏焙烧时光亮度会显著降低, 光效损失可达 15% 以上<sup>[4]</sup>. 2) 辐照劣化, 即在紫外或真空紫外光辐照一定时间后, 常常出现发光亮度下降、色坐标偏移等劣化现象, 最终导致粉体性能下降, 影响节能灯和显示器件的使用寿命<sup>[5,6]</sup>.

近年来, 为了提高节能灯的显示色度, 各节能灯生产企业已经采用  $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  双掺的 BAM 代替原有单掺荧光粉. 但与单掺 BAM 相同的是, 热劣化和辐照劣化仍是双掺 BAM 的两大重要缺陷. 目前, 国内外有较多关于单掺 BAM 热劣化方面的研究, 通常认为其热劣化机理主要是  $\text{Eu}^{2+}$  的氧

化; 近年来, 也有一些关于 PDP 用单掺 BAM 的真空紫外劣化机理的报道, 主要认为 BAM:  $\text{Eu}^{2+}$  的真空紫外辐照劣化源自  $\text{Eu}^{2+}$  的格位偏移和缺陷的猝灭作用<sup>[7]</sup>. 目前国内外还没有任何针对节能灯用 BAM:  $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  蓝粉的热劣化和紫外辐照劣化机理的报道. 因此, 本文对节能灯用 BAM:  $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  蓝粉的热劣化和紫外劣化现象进行对比研究, 并根据结果提出了新的解释和劣化机理.

## 2 实验

本文以国产商用粉  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  为研究对象, 分别进行热处理和紫外辐照处理. 实验中使用波长为 254nm 的紫外光进行紫外辐照处理; 通过紫外可见漫反射光谱仪 (PE Lambda 950) 得到吸收光谱; 利用 FLS-920T 紫外分光光谱仪测试样品的发射光谱, 激发源为一盏 450W 的氙灯; 测定热释光曲线的仪器为 FJ-427A 热释光谱仪.

## 3 结果与讨论

为评估热处理和紫外辐照对样品发光亮度的

\* 国家自然科学基金青年基金 (批准号: 10904057), 国家大学生创新性实验计划 (批准号: 101073005) 和中央高校科研业务费 (批准号: Lzjbky-2011-125) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhangjch@lzu.edu.cn

影响,图 1(a) 和 (b) 给出了经热处理和紫外辐照后的商用粉  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  (BB101) 的发射光谱图. 图 1(a) 是标准样品与分别在  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  保温 1 h 后样品的发射 ( $\lambda_{\text{ex}} = 254\text{ nm}$ ) 光谱图. 图 1(b) 是标准样品与在  $254\text{ nm}$  紫外光分别照射 3d, 6d, 9d 后样品的发射 ( $\lambda_{\text{ex}} = 254\text{ nm}$ ) 光谱图. 图中的位于  $452\text{ nm}$  和  $515\text{ nm}$  处的特征发射峰分别归属为  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d^1-4f^7$  跃迁和  $\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^6A_1-4D, {}^4A_1(4G)$  跃迁<sup>[8]</sup>. 表 1 给出了标准样品与热处理之后的样品、紫外照射后的样品的相对发射强度对比. 由表可见: 在  $700^\circ\text{C}$  热处理后, 其发射主峰的相对发光强度下降了约一半; 而在  $254\text{ nm}$  紫外光辐照 9d 后, 其相对发光亮度也有明显降低, 达到 17%. 当然, 由于两者劣化处理条件不同, 因此其劣化程度并不具备可比性. 但我们还是很容易得出结论: 无论是热处理还是紫外辐照处理, 都对  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  的发光亮度有明显的劣化作用.

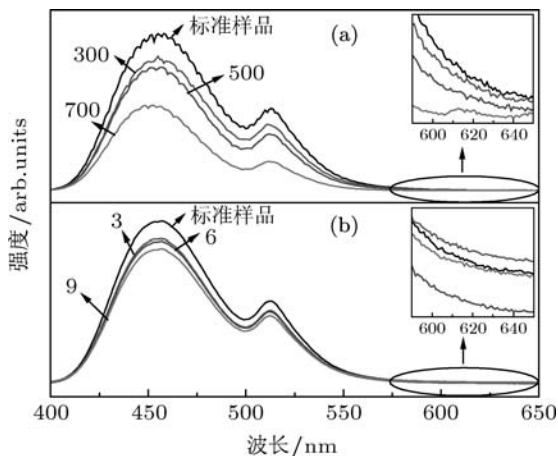


图 1 热处理前后 (a) 和紫外光辐照前后 (b)  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  商用粉的发射光谱

表 1 标准样品与热处理之后的样品、紫外照射后的样品的相对发射强度对比

相对强度 I	热处理温度/ $^\circ\text{C}$			紫外照射时间/d			
	室温 (标准样品)	300	500	700	3	6	9
	100	85.47	78.44	67.36	88.7	87.58	83.04

从图 1(a) 中的小图可以明显看到经  $700^\circ\text{C}$  保温 1 h 后的样品在  $612\text{ nm}$  处出现了  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射, 这源自于热处理过程中  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的氧化<sup>[9-15]</sup>, 由于发光中心  $\text{Eu}^{2+}$  数量的减少, 所以导致发光强度降低. 从图 1(b) 中可以看到: 经  $254\text{ nm}$  紫外光分别照射 3d, 6d, 9d 后样品的发射强度与标准样品相比也有明显下降. 但与图 1(a) 不同的

是, 随着照射时间的延长, 图 1(b) 中插图  $612\text{ nm}$  附近并没有发现  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射. 以上结果说明:  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  在经过  $700^\circ\text{C}$  热处理后,  $\text{Eu}^{2+}$  将被氧化为  $\text{Eu}^{3+}$ .

考虑到在  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  中,  $\text{Mn}^{2+}$  的发射位于  $515\text{ nm}$ , 与  $\text{Eu}^{2+}$  迁移到  $\text{AlO}_6$  八面体间隙中所体现的  $513\text{ nm}$  的发射有重叠, 所以为了更好地鉴定热处理和紫外辐照处理是否使  $\text{Eu}^{2+}$  发生格位迁移, 在这一部分研究内容中, 我们选择  $\text{Eu}^{2+}$  单掺的  $\text{BAM}$  作为考察对象. 图 2(a) 是单掺  $\text{BAM}$  经不同温度热处理 1 h 后发射谱图,  $500^\circ\text{C}$  保温 1 h 后的样品在  $513\text{ nm}$  处出现了  $\text{Eu}^{2+}$  新的发射峰; 随着温度的升高,  $900^\circ\text{C}$  时  $513\text{ nm}$  处的特征峰更加明显, 随之样品发生更加明显的劣化;  $1000^\circ\text{C}$  时样品的劣化最严重,  $513\text{ nm}$  处  $\text{Eu}^{2+}$  的发射占据较大的比例. 图 2(b) 是  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$  经紫外辐照后的发射谱图, 经  $254\text{ nm}$  紫外光照射 9d 后样品的出现明显的劣化,  $452\text{ nm}$  处  $\text{Eu}^{2+}$  的特征发射降低, 与热劣化不同的是, 在  $513\text{ nm}$  处没有出现  $\text{Eu}^{2+}$  的新格位的特征发射. 如前所述, 认为此结论同样可以应用于  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  的热处理过程, 于是由以上结果得到: 热处理将使  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  中的  $\text{Eu}^{2+}$  发生格位偏移<sup>[16]</sup>, 从而导致发光强度的减弱; 而紫外辐照劣化与  $\text{Eu}^{2+}$  的格位偏移没有关系.

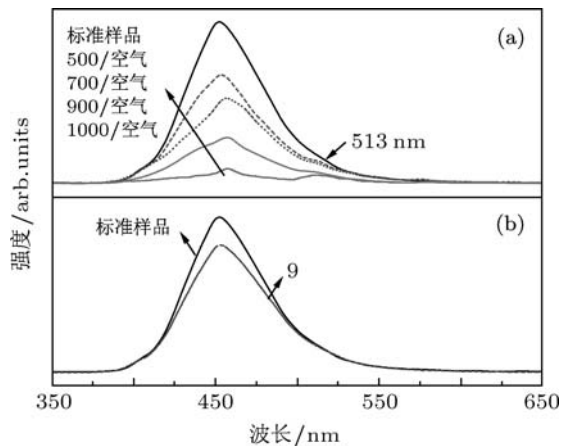


图 2 热处理前后 (a) 和紫外光辐照前后 (b)  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$  的发射光谱

综上所述,  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  中的  $\text{Eu}^{2+}$  在热处理过程中发生了格位偏移, 导致发光劣化, 但在紫外辐照处理过程中,  $\text{Eu}^{2+}$  并没有发生格位偏移.

图 3(a) 给出了  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  标准样品与热处理后样品的吸收谱. 图中  $200-220\text{ nm}$  归属于陷阱的吸收, 而  $220-400\text{ nm}$  处的宽带属于发光中心的直接吸收<sup>[7,11]</sup>. 由图可见: 在

热处理后,样品的陷阱吸收有一定程度的下降,而发光中心的直接吸收强度则明显的降低.图 3(b)给出了 BAM:  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  标准样品与紫外光照射 6d 后样品吸收谱.与热处理不同,紫外辐照处理后的样品在 200—220 nm 处的陷阱吸收显著增加;同时,伴随着 220—400 nm  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的吸收降低,紫外辐照处理后 BAM:  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的发射强度也明显下降.

以上结果表明,热处理后样品陷阱吸收有一定程度的降低,紫外辐照处理后样品陷阱吸收则显著增加,虽然两者陷阱吸收的变化趋势不同,但其发光中心的直接吸收均明显减弱,从而导致其发光亮度的降低.因此,我们需要阐明陷阱对 BAM:  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  发光亮度影响的过程及机理.

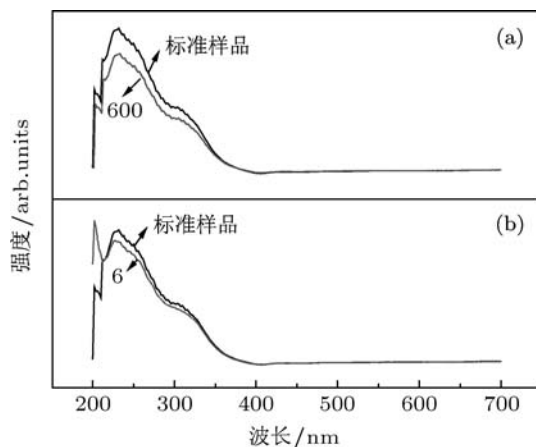


图 3 热处理前后 (a) 和紫外光照射前后 (b) BAM:  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  样品的吸收光谱

图 4(a) 和 (b) 分别给出了标准样品经不同劣化处理方式后的热释光光谱.由图可见,两者均在 300—650 K 范围内体现出较强的热释光信号,对应于 BAM:  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  中存在的陷阱.而根据文献 [12], BAM:  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  中与基质相关的陷阱已经被很好地证明是氧空位.

由图 4(a) 和 (b) 可见, BAM:  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  经热处理和紫外辐照处理后的热释光曲线的变化趋势相反.其中,热处理过程使热释峰的强度降低,这可以解释为:传导层中离子的迁移率很高,因此传导层中的氧空位很容易移动到  $\text{Eu}^{2+}$  周围,在高温环

境下使  $\text{Eu}^{2+}$  发生氧化<sup>[12]</sup>.由于在  $\text{Eu}^{2+}$  的氧化过程中,氧空位会被大量消耗,因此氧空位在热释光谱上体现出的信号强度将下降,这个结果与吸收光谱上观察到的结果一致.

而对于样品在紫外辐照后的热释光强度却增强的现象,这是因为:紫外辐照过程使 BAM 中氧空位数量增加,但氧空位在常温环境下并不能使  $\text{Eu}^{2+}$  被有效地氧化,而之前的发射光谱也可以验证紫外辐照下并没有  $\text{Eu}^{3+}$  的产生.另一方面,因为有空气中的  $\text{O}_2$  的存在和氧空位数量的增加,  $\text{Eu}^{2+}$  虽然没有被氧化,但却有被氧化的趋势,因而这些  $\text{Eu}^{2+}$  处于更加不稳定的状态,从而使得  $\text{Eu}^{2+}$  在紫外区域的直接跃迁吸收被削弱,导致发光亮度的降低.这个结论与从吸收光谱上观察到的结果是一致的.

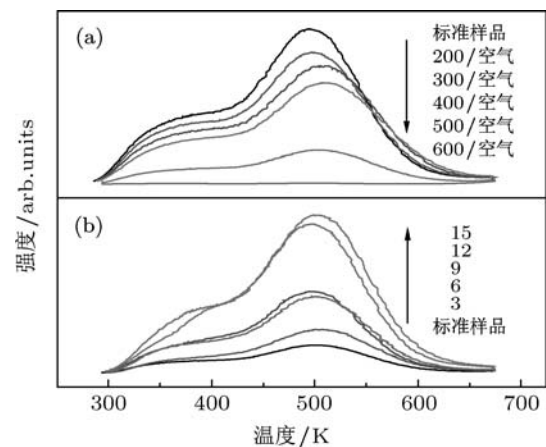


图 4 热处理前后 (a) 和紫外光照射前后 (b) BAM:  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  样品的热释光光谱

## 4 结论

热处理和紫外辐照处理均对  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  具有较强的劣化作用.  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  在热处理后的发光劣化主要源自  $\text{Eu}^{2+}$  的氧化和格位偏移;而在紫外辐照后的发光劣化则与  $\text{Eu}^{2+}$  的氧化和格位偏移无关.紫外辐照在常温环境下其并不足以使  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  中的  $\text{Eu}^{2+}$  被氧化,但却使  $\text{Eu}^{2+}$  处于更加不稳定的状态,从而削弱其对紫外光的直接跃迁吸收,降低样品的发光亮度.

[1] Lu Hsiaoichi, Chen Hongkai, Tseng Tzuyi 2005 *Elec. Spec. Rela. Phen.* **144-147** 983

[2] Xie H, Chen Z, Yan Y W 2006 *Mater. Rev.* **20** 24 (in Chinese) [谢

鸿,陈哲,严有为 2006 材料导报 **20** 24]

[3] Ni H Y, Li X B, Ding J H 2008 *Mater. Res. Appl.* **2** 83 (in Chinese) [倪海勇,李许波,丁建红 2008 材料研究与应用 **2** 83]

- [4] Li J, Zhang Z F 2002 *Rare Meta. Ceme. Carb.* **30** 37 (in Chinese)  
[李洁, 张哲夫 2002 稀有金属与硬质合金 **30** 37]
- [5] Wu Z S, Liu K, Liang B Q 2006 *Jiangsu Metal.* **34** 4 (in Chinese)  
[吴直森, 刘凯, 梁步青 2006 江苏冶金 **34** 4]
- [6] Valerie Pike, Samuel Patraw, Anthony L Diaz, 2003 *J. Solid. State. Chem.* **173** 359
- [7] Bizarri G, Moine B 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 113528
- [8] Yang P, Yao G Q, Lin J H 2004 *Opt. Mater* **26** 327
- [9] Liu Y L, Li Y Y, Yang Y S 1995 *Cheml. J. Chin. Univ.* **16** 9 (in Chinese) [刘应亮, 李沅英, 杨燕生 1995 高等学校化学学报 **16** 9]
- [10] Kim K B, Koo K W, Cho T Y, Chun H G 2005 *Mater. Chem. Phys.* **80** 682
- [11] Bizarri G, Moine B 2005 *J. Lumin.* **199** 113
- [12] Jüstel T, Lade H, Mayr W, Meijerink A, Weichert D U 2003 *J. Lumin.* **101** 195
- [13] Boolchand P, Mishra K C, Raukas M, Ellens A, Schmidt P C 2002 *Phys. Rev. B* **66** 134429
- [14] Mishra K C, Raukas M, Ellens A, Johnson K H 2002 *J. Lumin.* **96** 95
- [15] Ellens A, Zwaschka F, Kummer F, Meijerinkb A, Raukasc M, Mishra K 2001 *J. Lumin.* **93** 147
- [16] Zhang Z H, Wang Y 2007 *J. Lumin.* **1003** 123

# The degradation mechanisms of lamp used $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor\*

Zhou Mei-Jiao Zhang Jia-Chi† Wang Yu-Hua

(Ministry of Education Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 16 June 2011; revised manuscript received 12 August 2011)

## Abstract

The thermal and the ultraviolet radiation degradation mechanisms of lamp used  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphor are investigated in a comparative way. Thermal and the ultraviolet radiation treatments can both seriously damage the luminous efficiency of  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ . It is revealed that the thermal degradation is involved in the oxidation and migration of  $\text{Eu}^{2+}$  ions. The ultraviolet radiation makes the  $\text{Eu}^{2+}$  in metastable state, which weakens the direct absorption of  $\text{Eu}^{2+}$  and thus reduces the relative luminescence intensity of  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ .

**Keywords:**  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ; thermal degradation; ultraviolet radiation degradation

**PACS:** 41.60.-m, 42.40.My

\* Project supported by the National Nature Science Young Foundation of China (Grant No. 10904057), the National Innovation Experiment Program for University Students (Grant No. 101073005), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. Lzjbky-2011-125).

† E-mail: zhangjch@lzu.edu.cn