

BaZr(BO₃)₂:Eu 的合成及发光性能研究*

苟 婧 王育华[†] 李 峰 何 玲

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2005 年 12 月 23 日收到; 2006 年 3 月 22 日收到修改稿)

用硝酸盐热分解法成功制备了 BaZr(BO₃)₂:Eu(Eu³⁺ 的掺杂量为摩尔分数 5%) 荧光材料, 并研究了其在 254 及 147 nm 光束激发下的发光特性。254 nm 光束激发下的发射主峰位于 612 nm 处, 归属于 Eu³⁺ 的⁵D₀—⁷F₂ 的电偶极跃迁, 但在 147 nm 光束激发下的发射主峰位于 592 nm 处, 归属于 Eu³⁺ 的⁵D₀—⁷F₁ 的磁偶极跃迁。通过激发光谱分析, 上述现象归因于在紫外激发下占据非对称格位 Ba²⁺ 的 Eu³⁺ 被优先激发, 而在真空紫外激发下占据对称格位 Zr⁴⁺ 的 Eu³⁺ 被优先激发。结果表明 BaZr(BO₃)₂:Eu 并不适合作为等离子平板显示器用红色发光材料。

关键词: BaZr(BO₃)₂:Eu, 真空紫外, 激发光谱

PACC: 7855, 3320N, 3320L

1. 引 言

BaZr(BO₃)₂ 具有非中心对称白云石类型的超结构, 其空间群为非中心对称的 R_3C ($a = b = 0.5167$ nm, $c = 3.3914$ nm, $Z = 6$)。在 BaZr(BO₃)₂ 的结构中, 沿着 c 轴 Ba 原子层和 Zr 原子层被 BO₃ 层分隔, 每个 BaO₆ 八面体与 6 个 ZrO₆ 八面体和 6 个 BO₃ 相连, BaO₆ 的 6 个顶点分别与 Zr 相连; 同样, 每个 ZrO₆ 八面体与 6 个 BaO₆ 八面体和 6 个 BO₃ 相连。ZrO₆ 八面体的 6 个顶点也分别与 Ba 相连。Ba²⁺ 的半径为 0.135 nm, 格位对称性较差; 而 Zr⁴⁺ 的半径为 0.072 nm, 格位对称性较好^[1]。

Tian 等^[2,3] 研究了 BaZr(BO₃)₂:Eu 的发光性能, 并认为该材料是一种很有前途的等离子平板显示器(PDP)用红色荧光材料, 但是在报道中仅给出了紫外激发下的发射光谱, 缺少真空紫外激发下的数据。由于 Eu³⁺ 受格位对称性的影响很大, 在反演对称格位中以⁵D₀—⁷F₁ 跃迁发射为主, 在非对称格位中以⁵D₀—⁷F₂ 跃迁发射为主^[4-6]。林建华等^[7] 报道了紫外激发下 Gd_{17.33}(BO₃)₄(B₂O₅)₂O₁₆ 中某些格位被优先激发的现象。在同一样品中如果存在不同的格位, 激发波长不同可能会使占据某些格位的 Eu³⁺ 被

优先激发, 从而导致样品在不同激发波长下发射光谱有较大的差异^[7-10]。在 BaZr(BO₃)₂:Eu 中, Eu³⁺ 半径(0.095 nm)介于 Ba²⁺ 与 Zr⁴⁺ 之间, 两种格位都有占据的可能。因此也有可能存在不同激发波长产生不同的发射光谱现象。为此, 本文对 BaZr(BO₃)₂:Eu(文中 Eu 的掺杂量均为摩尔分数 5%) 在紫外以及真空紫外下的发光特性做了进一步的研究。

2. 实 验

实验所用的原料为 Ba(NO₃)₂(99.5 mol%), H₃BO₃(99.5 mol%), Zr(NO₃)₄·5H₂O(99.5 mol%) 和 Eu₂O₃(99.99 mol%)。使用硝酸盐热分解法制备 BaZr(BO₃)₂:Eu 荧光粉^[11]。按照化学计量比称量 Eu₂O₃ 放入烧杯, 用少量浓 HNO₃ 将其溶解, 然后按照化学计量比称量 Zr(NO₃)₄·5H₂O, Ba(NO₃)₂ 和过量 15 mol% 的 H₃BO₃, 放入烧杯用少量蒸馏水加热溶解并且混合均匀。将混合均匀的 Zr(NO₃)₄·5H₂O, Ba(NO₃)₂ 和 H₃BO₃ 溶液倒入溶解 Eu₂O₃ 的烧杯中, 使其成为透明溶液, 蒸干后研磨得到白色粉末。然后将其放入氧化铝坩埚内在 1250 °C 保温 4 h, 随炉冷却后研磨, 可得白色粉末状的 BaZr(BO₃)₂:Eu。

用日本理学 Rigaku D/MAX-2400 型自动 X 射线

* 甘肃省自然科学基金(批准号 ZS031-A25-033-C)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号 20040730019)资助的课题。

† 通讯联系人。E-mail: wyh@lzu.edu.cn

衍射(XRD)仪对样品进行物相鉴定,测试条件为:铜靶,管压为40 kV,管流为70 mA,波长为0.15418 nm,步长值为0.02°,扫描速度为4°/min,扫描范围10°—80°。使用FLS920T型全功能稳态/瞬态荧光光谱仪,用Xe900型氙弧灯(功率为450 W)作光源,测试样品的紫外发射光谱和激发光谱。真空紫外波段的激发光谱和发射光谱则用ARC Model/VM-504型真空单色仪进行测量,所有的光谱测量均在室温下进行。

3. 实验结果及讨论

3.1. XRD 分析

图1为 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2\text{:Eu}$ 的XRD谱。通过文献[1]中J. C. P. D. S.-I. C. D. D.卡片24-0129验证, $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2\text{:Eu}$ 为很好的单相, $a=b=0.516(3)$ nm, $c=3.378(4)$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ 的结构见图2。

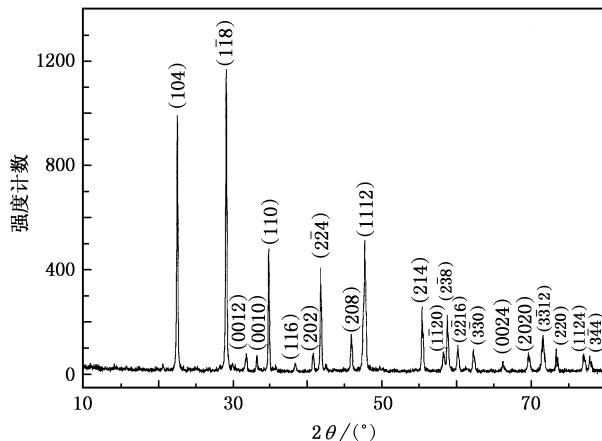


图1 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2\text{:Eu}$ 的XRD谱

3.2. 发光性质的研究

图3为 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2\text{:Eu}$ 在612 nm的光束监控下的紫外激发光谱和254 nm的光束激发下的发射光谱(λ_{em} 表示监控波长, λ_{ex} 表示激发波长)。从 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2\text{:Eu}$ 的发射光谱中可以看出,发射峰主峰位于612 nm,属于 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 的电偶极跃迁,位于592, 650和710 nm的发射峰分别属于 $^5D_0\rightarrow^7F_1$, $^5D_0\rightarrow^7F_3$ 和 $^5D_0\rightarrow^7F_4$ 。相比较而言,位于592 nm处 $^5D_0\rightarrow^7F_1$ 的磁偶极跃迁的强度相对较低,红橙比(R/O)较好。由于在 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ 中的 Ba^{2+} 格位不具

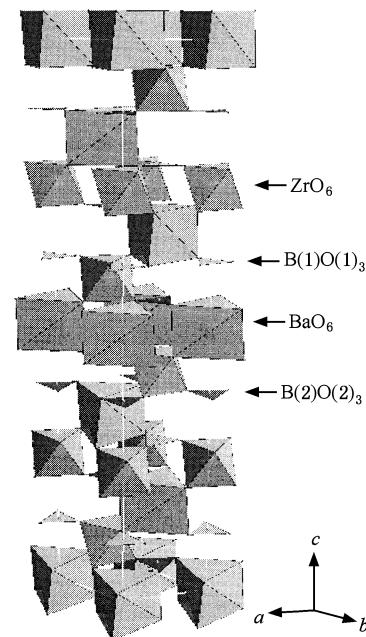


图2 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ 的晶体结构图

有反演对称性^[1],所以该现象由主要占据半径较大的 Ba^{2+} 格位的 Eu^{3+} 被激发而引起。

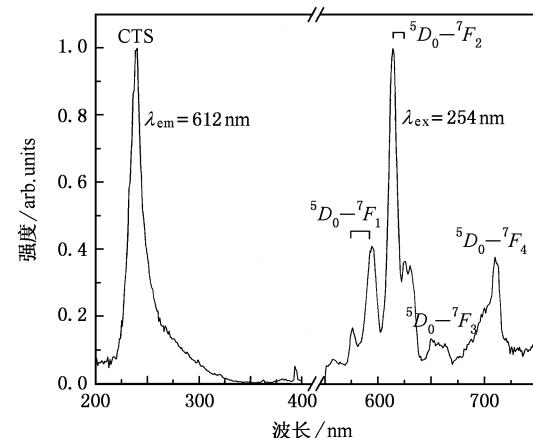


图3 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2\text{:Eu}$ 的紫外激发光谱和发射光谱

图4为 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2\text{:Eu}$ 在612 nm的光束监控下的真空紫外激发光谱和147 nm的光束激发下的发射光谱。与图3中的紫外发射光谱相比, $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2\text{:Eu}$ 的真空紫外发射光谱发生了明显变化,位于592 nm的 $^5D_0\rightarrow^7F_1$ 的磁偶极跃迁成为发射峰主峰,其强度大大高于位于612 nm处 $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 的电偶极跃迁,这与紫外下的发射光谱有很大差异。这可能是由于 Eu^{3+} 同时占据 Ba^{2+} 和 Zr^{4+} 格位,在254 nm的光束激发下可能使占据 Ba^{2+} 格位的 Eu^{3+}

被优先激发,而在 147 nm 的光束激发下使占据 Zr^{4+} 格位的 Eu^{3+} 被优先激发,从而导致样品在紫外和真空紫外光谱中发射光谱有较大的差异.由此可见,在真空紫外下 $BaZr(BO_3)_2:Eu$ 的色纯度较差($x=0.618, y=0.382$),差于目前商用的日本化成公司标号为 KX-504A 的 $YBO_3:Eu^{3+}$ ($x=0.641, y=0.356$),说明它并不适合作为 PDP 用红色荧光粉.

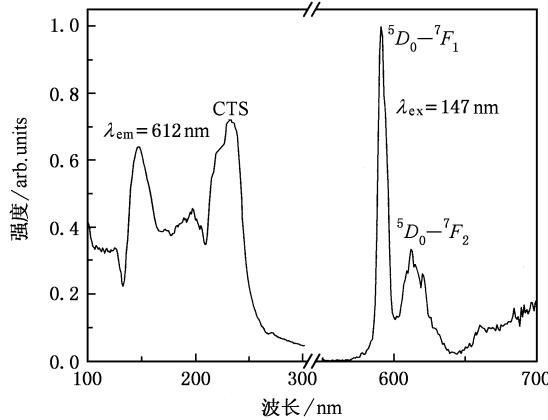


图 4 $BaZr(BO_3)_2:Eu$ 的真空紫外激发光谱和发射光谱

在 612 nm 光束的监控下, 真空紫外激发光谱中有两个主要的吸收带. 表 1 列出了 Eu^{3+} 激活的几种硼酸盐基质的 BO_3^{3-} 的吸收带位置^[12-14]. 因此图 4 中位于 147 nm 处的吸收带可能归属于 BO_3^{3-} 的吸收. 表 2 列出了含有 Zr^{4+} 八面体的发光材料中 Zr^{4+} 八面体的吸收带位置. $\beta-Zn_3(PO_4)_2:Zr^{4+}$ 中 $Zr^{4+}-O^{2-}$ 的电荷转移跃迁带(CTS)位于 240 nm 处, 对应于

表 1 稀土离子激发的硼酸盐基质荧光材料激发光谱中 BO_3^{3-} 的吸收带位置

荧光材料	BO_3^{3-} 的吸收带位置 λ_{max}/nm
$LaMg_2B_5:Eu^{3+}$	150
$LnBO_3:Eu^{3+}$ ($Ln=Gd, Sc, Lu, Y$)	160-168
$Li(BO_2)_3:Eu^{3+}$ ($Ln=La, Gd$)	156-160
$LnAl_3(BO_3)_4:Eu^{3+}$ ($Ln=Gd, Y$)	155-165

占据较扭曲的八面体格位 $Zr(2)$ 格位的 Zr^{4+} 的电荷转移跃迁吸收^[15]. 在 $SrZrSi_2O_7$ 和 $BaZrSi_3O_9$ 中 Zr^{4+} 占据的格位接近于理想八面体, 其吸收带位于 200 nm 左右^[16-18]; 而在 $BaZr(BO_3)_2$ 中, Zr^{4+} 也处于理想的八面体中心, 因此位于 197 nm 的吸收带可能归属于 ZrO_6^{8-} 的吸收. 介于两者之间的宽吸收带则可能归属于 BaO_6^{10-} 的吸收. 三个吸收带之间的重叠

有效地将能量传递给 Eu^{3+} .

表 2 含有 Zr^{4+} 八面体的发光材料激发光谱中 Zr^{4+} 八面体的吸收带位置

荧光材料	Zr^{4+} 八面体吸收带位置 λ_{max}/nm
$\beta-Zn_3(PO_4)_2:Zr^{4+}$	240
$SrZrSi_2O_7$	200
$BaZrSi_3O_9$	200

图 5 为在紫外 592 和 612 nm 光束的监控下 $BaZr(BO_3)_2:Eu$ 的激发光谱和 230 nm 光束激发的发射光谱. 从图 5 可见, 监控波长为 612 nm 的激发带被监控波长为 592 nm 的激发带覆盖. 在电荷转移跃迁中, O 的 $2p$ 电子被激发进入 Eu^{3+} 的 $4f$ 轨道, CTS 的位置由 O 的 $2p$ 价带与 Eu^{3+} 的 $4f$ 轨道之间能量差决定. 虽然 $4f$ 轨道不参与稀土金属与配位氧离子之间的键合, 但是 Eu^{3+} 的 $5d$ 轨道和 O^{2-} 的 $2p$ 轨道之间相互作用形成了成键轨道($2p$)和反键轨道($5d$). 则 $Eu^{3+}-O^{2-}$ 的键长越长, O 的 $2p$ 价带与 Eu^{3+} 的 $4f$ 轨道之间能量差越小^[5-7]. 由于 $Ba-O$ (0.2803 nm) 的平均键长大于 $Zr-O$ (0.2065 nm) 的平均键长^[1], 其 Eu^{3+} 的 $4f$ 轨道与 O 的 $2p$ 电子之间的能量差就较小, 因此占据 Ba^{2+} 格位的 Eu^{3+} 的 CTS 应位于

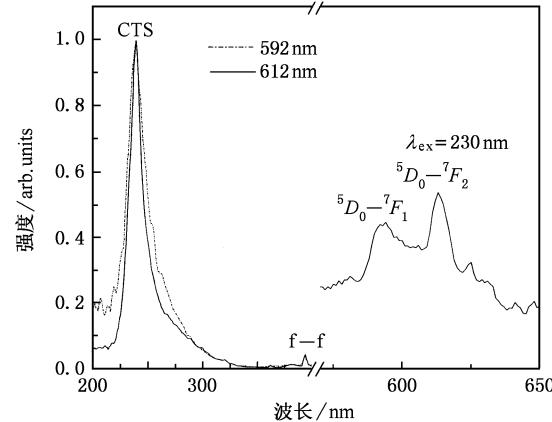


图 5 $BaZr(BO_3)_2:Eu$ 的激发光谱($\lambda_{em}=592, 612 nm$)和发射光谱($\lambda_{ex}=230 nm$)

较低的能量处. 同时由图 5 可见, 在靠近 200 nm 处, 592 nm 光束监控下的激发光谱中显示有较强的吸收, 而在 612 nm 监控下吸收较弱. 如图 5 所示, 在 230 nm 光束激发下, 612 nm 处 $^5D_0-^7F_2$ 跃迁与 592 nm 处的 $^5D_0-^7F_1$ 跃迁的相对强度比远远小于 254 nm 光束激发下的相对强度比, R/O 变差(见图 3). 说

明激发波长向短波方向移动,占据 Zr^{4+} 格位的 Eu^{3+} 被优先激发,激发波长向长波方向移动,则优先激发占据 Ba^{2+} 格位的 Eu^{3+} 。这就是 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ 的紫外和真空紫外发射光谱有较大差异的原因。

根据文献[19,20]报道的 Eu^{3+} 的能级以及对图 5 激发光谱的分析,图 6 给出了 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ 的能级图。*A* 代表占据 Zr^{4+} 格位的 Eu^{3+} ,*B* 代表占据 Ba^{2+} 格位的 Eu^{3+} 。从图 5 可以看出,监控波长为 612 nm 的激发带被监控波长为 592 nm 的激发带所覆盖,仔细观察可看出监控波长为 612 nm 的激发带略微向长波方向移动,所以在图 6 中 *A* 的 CTS 更接近

导带。当用紫外光(254 nm)激发时,位于价带顶的 O^{2-} 的 2p 电子从价带跃迁并为 *B* 的 CTS 所俘获,然后弛豫到 5D_0 能级,再辐射跃迁到 7F_2 能级。当用真空紫外(147 nm)激发时, O^{2-} 的 2p 电子跃迁到导带,随后弛豫并为 *A* 的 CTS 所俘获,再弛豫到 5D_0 能级,然后辐射出能量跃迁到 7F_1 能级。因此就导致了在真空紫外和紫外激发下发射光谱的巨大差别(见图 3 和图 4)。

4. 结 论

本文研究了 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ 在紫外和真空紫外激发下的发光特性,发现在不同波长激发下发射光谱有较大的变化。通过分析紫外和真空紫外激发光谱,发现 Eu^{3+} 可占据 Ba^{2+} 和 Zr^{4+} 格位,其中前者的对称性较差,后者的对称性较好。由于 $\text{Ba}-\text{O}$ 的键长长于 $\text{Zr}-\text{O}$,占据 Zr^{4+} 格位的 Eu^{3+} 的 CTS 位置比占据 Ba^{2+} 格位的 Eu^{3+} 更靠近基质激发带。因此在真空紫外(147 nm)激发下,来自基质激发的能量优先传递给占据 Zr^{4+} 格位的 Eu^{3+} ,从而导致属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁的 592 nm 发射处于主导地位,并且其色纯度差于目前商用的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 。因此, $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ 并不是合适的 PDP 用红色发光材料。

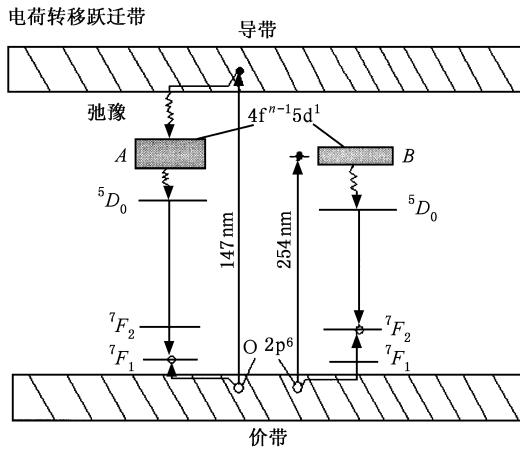


图 6 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ 的能级图

- [1] Virginie H, Pierre G 2002 *Mater. Res. Bull.* **37** 2167
- [2] Tian L H, Yub B Y, Pyumb C H et al 2004 *Solid State Commun.* **129** 43
- [3] Tian L H, Kim S J, Park H L et al 2006 *Mater. Res. Bull.* **41** 29
- [4] Yang X J, Shi C S, Xu X L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2871 (in Chinese) [杨秀健、施朝淑、许小亮 2002 物理学报 **51** 2871]
- [5] Liu H Q, Wang L L, Qin W P 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 282 (in Chinese) [刘晃清、王玲玲、秦伟平 2004 物理学报 **53** 282]
- [6] Li D, Lü S Z, Chen B J et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 933 (in Chinese) [李丹、吕少哲、陈宝玖等 2001 物理学报 **50** 933]
- [7] Lin J H, You L P, Lu G X et al 1998 *J. Mater. Chem.* **8** 1051
- [8] Hoedraad H E J 1975 *J. Solid State Chem.* **15** 175
- [9] Wei Z G, Sun L D, Liao C S et al 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 10620
- [10] Zhang J H, Jia M L, Lu S Z et al 2004 *J. Rare Earths* **22** 45
- [11] Du Y K, Wang Y H, Zhang Z H 2004 *Chin. J. Cryst. Liq. Disp.* **19** 349 (in Chinese) [都云昆、王育华、张占辉 2004 液晶与显示 **19** 349]
- [12] Wang Y H, Kyoto U, Hirotsugu T 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** C430
- [13] Koike J, Kojima T 1979 *J. Electrochem. Soc.* **126** 1008
- [14] Mayolet A, Zhang W, Martin P et al 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 330
- [15] Wang J, Wang S B, Su Q 2004 *J. Rare Earths* **22** 83
- [16] Blasse G, Schipperet W J, Huntelaar M E et al 1993 *J. Phys. Chem. Solids* **54** 1001
- [17] Blasse G, Bril A 1970 *J. Solid State Chem.* **2** 105
- [18] Masasi K, Eiichiro N 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** H80
- [19] Liu D Y, He D W, Kang K et al 2004 *J. Rare Earths* **22** 133
- [20] Zhang G L, Ba J F, Chen W J et al 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 177 (in Chinese) [张桂兰、巴建芬、陈文驹等 1997 物理学报 **46** 177]

Preparation and luminescence characteristics of $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^*$

Gou Jing Wang Yu-Hua[†] Li Feng He Ling

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 23 December 2005 revised manuscript received 22 March 2006)

Abstract

$\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ phosphor was successfully prepared by thermal decomposition of the corresponding nitrates. The luminescence properties of $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ were investigated under 254 and 147 nm excitation. In the emission spectrum of $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ excited by 254 nm, the main peak is located at about 612 nm, which is due to the electric dipole transition of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ of Eu^{3+} . But in the emission spectrum excited by 147 nm, the main peak is located at about 592 nm, which is due to the magnetic dipole transition of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ of Eu^{3+} . Analysis of the excitation spectra indicated that Eu^{3+} occupying the non-centrosymmetric site Ba^{2+} can be excited preferentially by 254 nm light, but under 147 nm excitation, Eu^{3+} occupying centrosymmetric site Zr^{4+} can be excited preferentially. It shows that $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ is not a suitable red phosphor for plasma display panel.

Keywords : $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$, vacuum ultraviolet, excitation spectra

PACC : 7855, 3320N, 3320L

* Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. ZS031-A25-033-C) and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20040730019).

† Corresponding author. E-mail : wyh@lzu.edu.cn