

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 ($a = b = 0.51(7)$ nm, $c = 3.39(4)$ 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 (99.5mol%), H₃BO₃ (99.5mol%), Zr(NO₃)₄·5H₂O (99.5mol%) 和 Eu₂O₃ (99.99mol%). 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 15mol% 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 BaZr(BO₃)₂: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 ,BaZr(BO₃)₂:Eu 为很好的单相 , $a = b = 0.516(3)$ nm , $c = 3.378(4)$ nm , $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. BaZr(BO₃)₂ 的结构见图 2 .

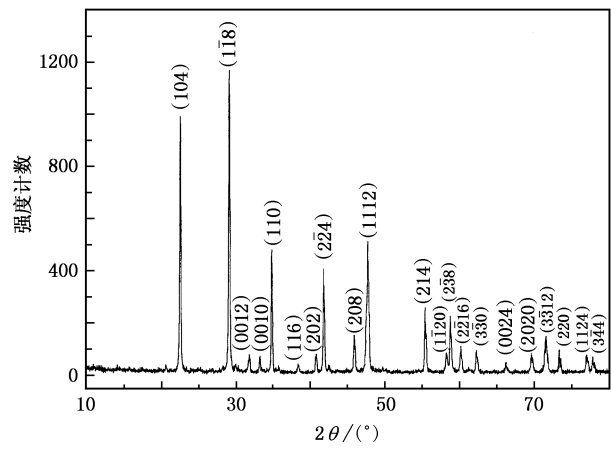


图 1 BaZr(BO₃)₂:Eu 的 XRD 谱

3.2. 发光性质的研究

图 3 为 BaZr(BO₃)₂: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 BaZr(BO₃)₂:Eu 的发射光谱中可以看出 ,发射峰主峰位于 612 nm ,属于⁵D₀—⁷F₂ 的电偶极跃迁 ,位于 592 650 和 710 nm 的发射峰分别属于⁵D₀—⁷F₁ ,⁵D₀—⁷F₃ 和⁵D₀—⁷F₄ . 相比较而言 ,位于 592 nm 处⁵D₀—⁷F₁ 的磁偶极跃迁的强度相对较低 ,红橙比 (R/O) 较好 .由于在 BaZr(BO₃)₂ 中的 Ba²⁺ 格位不具

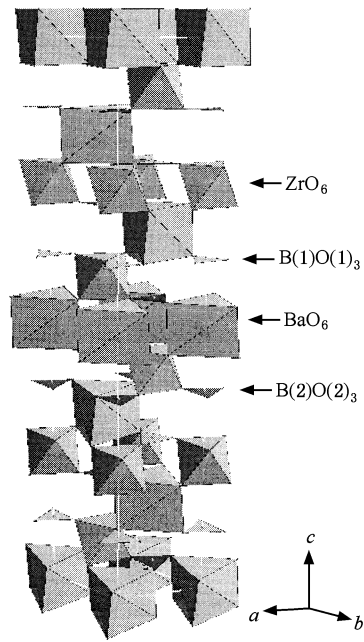


图 2 BaZr(BO₃)₂ 的晶体结构图

有反演对称性^[1] ,所以该现象由主要占据半径较大的 Ba²⁺ 格位的 Eu³⁺ 被激发而引起 .

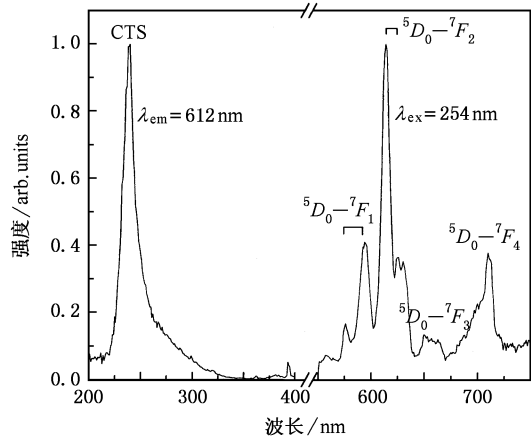


图 3 BaZr(BO₃)₂:Eu 的紫外激发光谱和发射光谱

图 4 为 BaZr(BO₃)₂: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 ,BaZr(BO₃)₂:Eu 的真空紫外发射光谱发生了明显变化 ,位于 592 nm 的⁵D₀—⁷F₁ 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⁵D₀—⁷F₂ 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 Eu³⁺ 同时占据 Ba²⁺ 和 Zr⁴⁺ 格位 ,在 254 nm 的光束激发下可能使占据 Ba²⁺ 格位的 Eu³⁺

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 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ 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 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.641$, $y = 0.356$),说明它并不适合作为 PDP 用红色荧光粉.

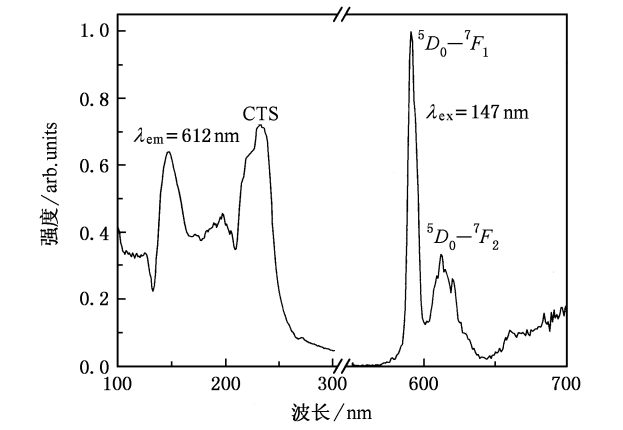


图4 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ 的真空紫外激发光谱和发射光谱

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. $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Zr}^{4+}$ 中 $\text{Zr}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷转移跃迁带(CTS)位于 240 nm 处,对应于

表 1 稀土离子激活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 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
$\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$	150
$\text{LnBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Ln = Gd, Sc, Lu, Y)	160—168
$\text{Li}(\text{BO}_2)_3:\text{Eu}^{3+}$ (Ln = La, Gd)	156—160
$\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ (Ln = Gd, Y)	155—165

占据较扭曲的八面体格位 $\text{Zr}(2)$ 格位的 Zr^{4+} 的电荷转移跃迁吸收^[15].在 $\text{SrZrSi}_2\text{O}_7$ 和 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ 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 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ 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+} 八面体的荧光材料激发光谱中 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 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
$\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Zr}^{4+}$	240
$\text{SrZrSi}_2\text{O}_7$	200
$\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$	200

图 5 为在紫外 592 和 612 nm 光束的监控下 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ 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 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 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 $\text{Ba}-\text{O}$ (0.2803 nm) 的平均键长大于 $\text{Zr}-\text{O}$ (0.2065 nm) 的平均键长^[11],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

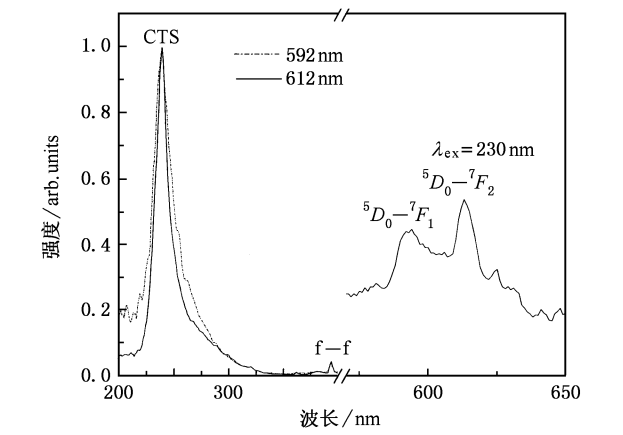


图5 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 592, 612 \text{ nm}$)和发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 230 \text{ nm}$)

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 Zr⁴⁺ 格位的 Eu³⁺ 被优先激发,激发波长向长波方向移动,则优先激发占据 Ba²⁺ 格位的 Eu³⁺. 这就是 BaZr(BO₃)₂: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 Eu³⁺ 的能级以及对图 5 激发光谱的分析,图 6 给出了 BaZr(BO₃)₂:Eu 的能级图. A 代表占据 Zr⁴⁺ 格位的 Eu³⁺, B 代表占据 Ba²⁺ 格位的 Eu³⁺. 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 O²⁻ 的 2p 电子从价带跃迁并为 B 的 CTS 所俘获,然后弛豫到⁵D₀ 能级,再辐射跃迁到⁷F₂ 能级. 当用真空紫外(147 nm)激发时, O²⁻ 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⁵D₀ 能级,然后辐射出能量跃迁到⁷F₁ 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 BaZr(BO₃)₂: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 Eu³⁺ 可占据 Ba²⁺ 和 Zr⁴⁺ 格位,其中前者的对称性较差,后者的对称性较好. 由于 Ba—O 的键长大于 Zr—O,占据 Zr⁴⁺ 格位的 Eu³⁺ 的 CTS 位置比占据 Ba²⁺ 格位的 Eu³⁺ 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 Zr⁴⁺ 格位的 Eu³⁺,从而导致属于⁵D₀—⁷F₁ 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 YBO₃:Eu³⁺. 因此, BaZr(BO₃)₂:Eu 并不是合适的 PDP 用红色发光材料.

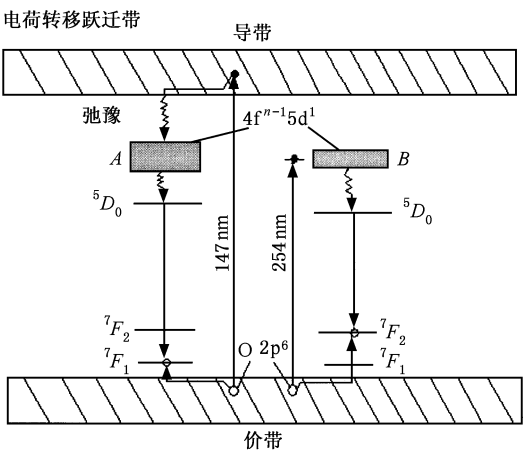


图 6 BaZr(BO₃)₂:Eu 的能级图

[1] Virginie H ,Pierre G 2002 *Mater. Res. Bull.* **37** 2167

[2] Tian L H , Yub B Y , Pyunb 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] Hoefdraad 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. Displ.* **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** G430

[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