

Ba₂Ca(PO₄)₂:Eu²⁺ 蓝色荧光粉的合成及其发光特性*

王志军^{1)†} 刘海燕²⁾ 杨勇³⁾ 蒋海峰³⁾ 段平光¹⁾ 李盼来^{1)‡}
杨志平¹⁾ 郭庆林¹⁾

1)(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

2)(河北大学工商学院, 保定 071002)

3)(公路交通安全技术交通行业重点实验室, 北京 100088)

(2013年11月3日收到; 2013年12月30日收到修改稿)

采用高温固相法合成了Ba₂Ca(PO₄)₂:Eu²⁺蓝色荧光粉,研究了合成温度、合成时间、Ba/Ca比值以及Eu²⁺掺杂量等对材料的物相及发光特性等的影响. 研究结果显示,合成温度为900/1200 °C,合成时间为4 h时,可以获得纯相的Ba₂Ca(PO₄)₂;以343 nm紫外线作为激发源时,Ba₂Ca(PO₄)₂:Eu²⁺呈非对称的宽谱特征,主峰位于454 nm,分析认为,Eu²⁺在Ba₂Ca(PO₄)₂中占据不同的晶体学格位,形成了不同的发光中心,造成材料呈非对称发射;监测454 nm发射峰,对应的激发光谱覆盖200—450 nm区域,主峰位于343 nm,且在长波紫外段(350—410 nm)有很强的激发带;增大Eu²⁺掺杂量,Eu²⁺在Ba₂Ca(PO₄)₂中的发射出现了浓度猝灭现象,且材料的发射峰出现了明显的红移;减小基质中Ba/Ca配比,材料在绿色区域的发射逐渐增强,材料的发光颜色由蓝逐渐变为蓝绿色,分析认为,Eu²⁺进入Ba₂Ca(PO₄)₂基质体系后,不但取代Ba²⁺的格位,而且取代Ca²⁺的格位,形成不同的发光中心,从而影响材料的发光特性.

关键词: 发光, Ba₂Ca(PO₄)₂:Eu²⁺

PACS: 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.63.077802

1 引言

白光LEDs被誉为照明领域的革新者,具有节能、环保等优异的性能^[1-3]. 目前,较成熟的商业化产品集中于“蓝光LED芯片+YAG:Ce黄色荧光粉”型白光LEDs,这种器件拥有较高的发光效率(> 100 lm/W)及化学稳定性等,但是,由于缺少红色发光成分,造成器件的显色性较差(CRI ≈ 70—80)及色温较高(7750 K)^[4]. 因此,研究者开始寻找新型的黄色荧光粉或红色补偿粉来改善“蓝光LED芯片+黄色荧光粉”型白光LEDs的性能^[5-7],并尝

试用紫外近紫外LED芯片(350—410 nm)激发三基色荧光粉或单基质白色荧光粉来获取白光LEDs^[8-15]. 当前,蓝色荧光粉主要为Eu²⁺激活的BaMgAl₁₀O₁₇,但是,BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺存在一些缺陷,如结构稳定性较差、发光劣化现象较明显等^[16],因此,新型蓝色荧光粉成为该领域的研究热点之一,如报道的Ca₂PO₄Cl:Eu²⁺,RbBaPO₄:Eu²⁺,Ca₈La₂(PO₄)₆O₂:Ce³⁺/Eu²⁺及Ca_{5.45}Li_{3.55}(SiO₄)₃O_{0.45}F_{1.55}:Ce³⁺等^[17-20],这些材料在350—410 nm长波紫外段有很好的吸收,能够发射较强的蓝色光. 近期,Xia和Xu等工作组分别报道了Ba₂Ca(PO₄)₂:Eu²⁺的蓝色发光特性,同时,由于该材料也有较好的温度特性,因此,

* 国家自然科学基金(批准号: 50902042)和公路交通安全技术交通行业重点实验室开放课题资助.

† 通讯作者. E-mail: wangzj1998@126.com

‡ 通讯作者. E-mail: lipanlai@sohu.com

$\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 在紫外-近紫外基三基色白光 LEDs 领域有很好的应用前景^[21,22], 但是, 对合成工艺、Ba/Ca 配比等与材料的晶相及发光特性的关系并未给出系统的研究与分析, 鉴于此, 本文细致地研究了 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的合成工艺及发光特性, 研究结果将对白光 LEDs 用三基色磷酸盐荧光粉的发展提供帮助.

2 实验

2.1 材料制备

采用高温固相法制备 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$, 原料有 BaCO_3 (AR), CaCO_3 (AR), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (AR) 和 Eu_2O_3 (99.99%). 依据化学式 $\text{Ba}_{2-x}\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 : x\text{Eu}^{2+}$ 给出的配比, 称量原料, 将原料在玛瑙研钵中充分混合, 研磨 30 min, 取出后放入坩埚, 在还原条件下, 通过两种灼烧方式来制备材料: 1) 采用一次灼烧的方式制备材料, 即分别于 1100°C , 1150°C 和 1200°C 下灼烧 4 h, 而后, 自然冷却至室温, 制得 $\text{Ba}_{2-x}\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 : x\text{Eu}^{2+}$ 系列材料; 2) 采用二次灼烧的方式制备材料, 即首先在空气中, 于 900°C 预烧 2 h, 自然冷却后, 取出样品, 经细致地研磨, 将样品重新放入坩埚, 在还原气氛条件下, 再于 1200°C 烧结 4 h, 而后, 自然冷却至室温, 得到 $\text{Ba}_{2-x}\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 : x\text{Eu}^{2+}$ 系列材料.

2.2 性能表征

采用 TD-3500 型 X 射线衍射仪 (辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$, 40 kV, 30 mA, $\lambda = 0.15406$ nm, 步长 0.02° , 扫描范围 10° — 50°) 测定样品的粉末衍射图; 日本 Hitachi F-4600 荧光分光光度计测量材料的激发与发射光谱 (激发源为 150 W 汞灯, 分辨率为 0.2 nm, 扫描范围为 200—700 nm); PMS-80 型光电测试系统测试材料的色参数 (光源为 365 nm 发光二极管). 所有测量均在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

首先, 固定材料灼烧到预定温度后, 持续灼烧的时间为 4 h, 在 1100 — 1200°C 范围内改变样品的合成温度, 得到了合成温度分别为 $T_1 = 1100^\circ\text{C}$, $T_2 = 1150^\circ\text{C}$, $T_3 = 1200^\circ\text{C}$ 和 $T_4 = 1200^\circ\text{C}$ (先

经 900°C 于空气中预烧 2 h, 冷却后取出, 研磨, 而后置于坩埚中, 继续灼烧, 于 1200°C 保持 4 h) 4 种情况下的 $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$. 图 1 给出了材料的 X 射线衍射图. 图中显示, 对比未掺杂 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 的衍射图 (JCPDS No. 23-0814), 可以看出, 在 $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ 时, 存在一些杂峰, 但是, 材料的主要衍射峰已较明显, 说明材料已基本成相; 当 $T_2 = 1150^\circ\text{C}$ 时, 材料的杂峰数量及强度均有所减弱; 当 $T_3 = 1200^\circ\text{C}$ 时, 样品已接近纯相; 当经过 900°C 预烧 2 h, 后经 1200°C 灼烧 4 h 时, 材料则表现出了很好的纯相特征, 表明在该种方式下, 材料具有更单一的相结构.

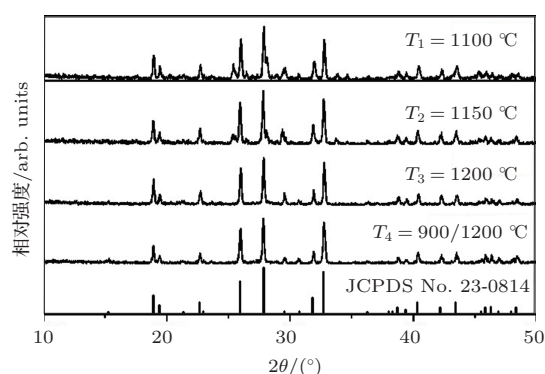


图 1 不同合成温度下 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的 X 射线衍射图 ($\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 标准衍射图 (JCPDS No.23-0814))

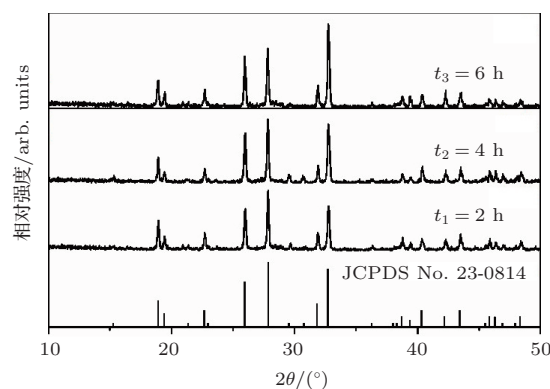


图 2 不同合成时间下 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的 X 射线衍射图 ($\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 标准衍射图 (JCPDS No.23-0814))

选取 $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 的合成温度为 $T_4 = 1200^\circ\text{C}$ (先经 900°C 预烧 2 h, 冷却至室温, 取出后, 研磨, 而后置于坩埚中, 继续灼烧至 1200°C), 在 2—6 h 范围内改变样品的合成时间, 得到了合成时间分别为 $t_1 = 2$ h, $t_2 = 4$ h 和 $t_3 = 6$ h 时的样品, 测量材料的 X 射线衍射图, 结果如图 2 所示. 图中显示, 在 $t_2 = 4$ h 时, 材料的 X 射线衍射图与 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 的标准衍射图一致, 说明合成时间为

4 h 时, 可以获得纯相的材料.

Eu^{2+} 进入 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 基质晶格后, 无论取代基质中的 Ca^{2+} 或 Ba^{2+} , 由于 $r_{\text{Ca}}^{2+} < r_{\text{Eu}}^{2+} < r_{\text{Ba}}^{2+}$, 即 Eu^{2+} 与 Ca^{2+} 或 Ba^{2+} 的半径之间存在差距, 可能会使 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的 X 射线衍射数据发生偏移, 图 3 给出了 $25^\circ < 2\theta < 35^\circ$ 范围内, Eu^{2+} 掺杂量分别为 $x = 0, 0.05$ 和 0.1 时, 材料的 X 射线衍射图. 依据文献 [22] 可知, Eu^{2+} 进入基质晶格后, 优先取代 Ba^{2+} , 由于 Eu^{2+} 的离子半径 ($r_{\text{Eu}} = 0.112 \text{ nm}$) 比 Ba^{2+} 的离子半径 ($r_{\text{Ba}} = 0.135 \text{ nm}$) 小, 因此, Eu^{2+} 的进入势必会引起基质晶格的收缩, 使得衍射角向大角度方向偏移, 依据 Vegard 定律可知, 这种角度移动是合理的.

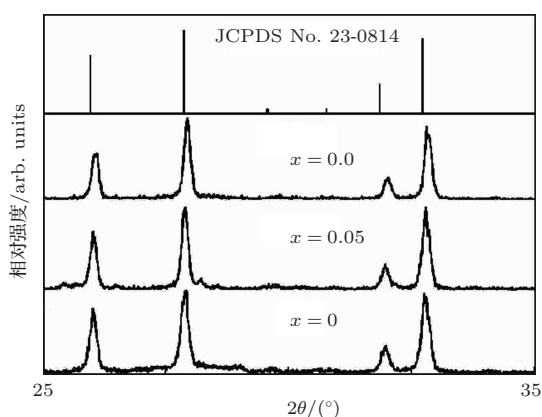


图 3 不同 Eu^{2+} 掺杂量下 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的 X 射线衍射图 ($\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 标准衍射图 (JCPDS No. 23-0814))

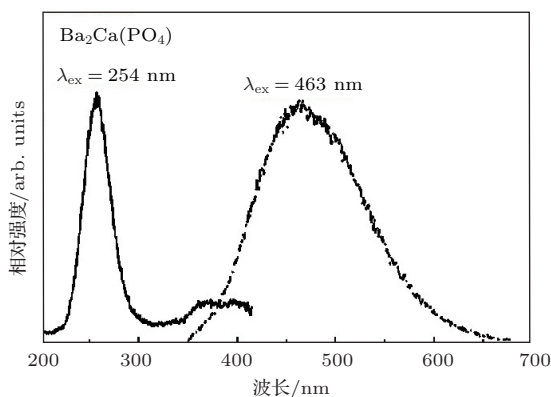


图 4 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 的激发和发射光谱

3.2 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发光特性

磷酸盐本身作为有效的发光基质, 具有良好的热及水解稳定性和离子电荷的稳定性, 其中磷酸根离子 (PO_4^{3-}) 在紫外 (UV) 和真空紫外 (VU-

V) 区域有宽且强的吸收带, 因此, 磷酸盐基质吸收紫外线后, 部分能量可能被氧间隙等缺陷俘获, 从而形成发光 [23,24]. 基于此, 实验合成了 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 基质, 并在紫外灯下观察了材料的发光情况, 发现材料发射较弱的蓝色光. 实验测量了 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 的光致激发与发射光谱, 结果如图 4 所示. 可以看出, $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 的激发光谱主峰位于 254 nm 附近, 但强度较弱, 分析认为该激发峰应该与 PO_4^{3-} 有关 [23]; 以 254 nm 紫外线作为激发源时, $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 能发射弱的蓝色光, 发射光谱覆盖范围为 $350\text{--}675 \text{ nm}$, 主发射峰位于 463 nm , 分析认为, 这应该是一种缺陷发光.

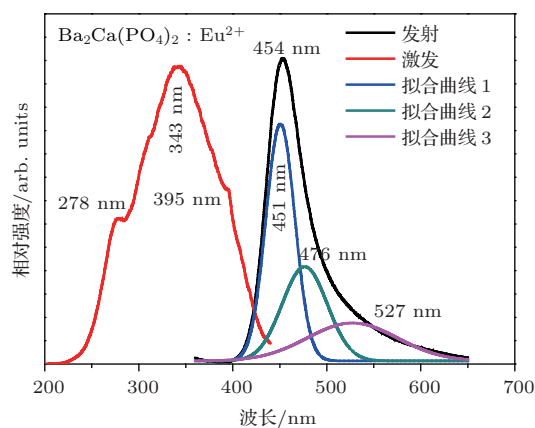


图 5 (网刊彩色) $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的激发和发射光谱

图 5 给出了 $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 的激发与发射光谱. 图中显示, 在 343 nm 紫外线激发下, $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 呈非对称的单峰宽谱特征, 覆盖 $400\text{--}650 \text{ nm}$, 主峰位于 454 nm , 对应 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁发射 [17,18]; 监测 454 nm 发射峰, 对应的激发光谱为多峰宽谱特征, 覆盖 $200\text{--}450 \text{ nm}$, 主激发峰分别位于 278 nm , 343 nm 和 395 nm , 对应 Eu^{2+} 的 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 跃迁, 343 nm 激发峰最强 [17,18]. 通常, Eu^{2+} 在基质体系中只存在一个发光中心时, 发射光谱表现为对称的 Gaussian 特征, 因此, $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 呈非对称发射的原因是 Eu^{2+} 在 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 中占据不同的晶体学格位, 形成了不同的发光中心. 基于上述实验结果, 结合基质 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 的分子式特征以及已有的一些研究报道 [21,22], 我们对 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱进行 Gaussian 曲线拟合, 得到了主发射峰分别位于 $451 \text{ nm}(22172 \text{ cm}^{-1})$, $476 \text{ nm}(21008 \text{ cm}^{-1})$ 和 $527 \text{ nm}(18975 \text{ cm}^{-1})$ 的三个子发射带, 即 Eu^{2+} 在 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 中可能占据了三种不同的晶体学

格位. 由于 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 中含有 Ba^{2+} 和 Ca^{2+} 阳离子, 且 $r_{\text{Ca}^{2+}} < r_{\text{Eu}^{2+}} < r_{\text{Ba}^{2+}}$, 因此, 从离子半径看, Eu^{2+} 进入到 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 基质体系后, 不仅会占据 Ba^{2+} 的格位, 而且会取代 Ca^{2+} , 形成不同的发光中心. 可见, 该结果与文献 [22] 报道的结果不同, 即三种发光中心与 Ba^{2+} 和 Ca^{2+} 都有关.

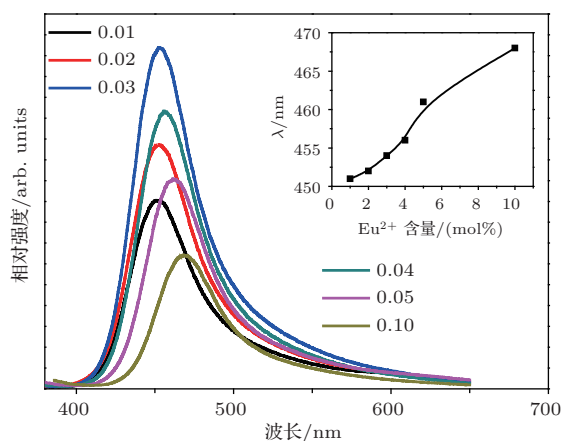


图6 (网刊彩色) 不同 Eu^{2+} 掺杂量下 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱(插图: 主发射峰随 Eu^{2+} 掺杂量的变化情况)

通常, 激活剂的掺杂量影响材料的发光性能 [25], 基于此, 在 0.01—0.1 mol 范围内改变 Eu^{2+} 的掺杂量, 以 343 nm 紫外线为激发源, 测量 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱, 结果如图 6 所示. 图中显示, 随着 Eu^{2+} 掺杂量的增大, 材料的发射强度表现出了先增大、后减小的变化趋势, 这中变化趋势与文献 [21, 22] 报道的结果类似, 只是最大发射强度对应的 Eu^{2+} 掺杂量略有不同, 此处, Eu^{2+} 掺杂量为 0.03 mol, 而文献 [21, 22] 中为 0.01 mol. 此外, 插图给出了主发射峰随 Eu^{2+} 掺杂量的变化情况, 图中显示, 随着 Eu^{2+} 掺杂量的增大, 发射光谱的主峰出现了明显的红移. 分析认为, Eu^{2+} 掺杂量改变时, 不同晶体学格位上 Eu^{2+} 的发光中心数量会较明显地变化, 这在一定程度上影响了三个子发射带之间的强度比, 进而使材料的发射光谱分布发生了较明显的变化; 此外, Eu^{2+} 掺杂量改变时, Eu^{2+} 所处的晶体场环境同样会发生较明显的变化, 由于 Eu^{2+} 的 5d 电子裸露在外, 受晶体场环境的影响较大, 因此, 其发光特征会出现较明显的变化, 该现象在 Eu^{2+} 掺杂的硅酸盐等体系中已有报道 [26].

图 6 显示, Eu^{2+} 掺杂量影响了 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发射强度, 实际上, Eu^{2+} 在基质体系中所处的晶体场环境也影响着材料的

发射强度. 基于此, 为了更好的弄清晶体场环境对材料发射强度的影响, 我们取材料的合成时间为 4 h, 改变 Eu^{2+} 掺杂量, 研究了不同合成温度下, 材料的发射强度随 Eu^{2+} 掺杂量的变化情况, 结果如图 7 所示. 图中显示, 以 343 nm 作为共同的激发波长时, 不同合成温度下, 材料的发射强度随 Eu^{2+} 掺杂量的增大, 均表现出先增大、后减小的变化趋势, 但是, 对应相同的 Eu^{2+} 掺杂量, 合成温度不同时, 材料的发射强度不同, 其中合成温度为 1100 °C 时, 对应的发射强度最弱; 此外, 不同合成温度下, 最大发射强度对应的 Eu^{2+} 掺杂量亦有所不同, 即较低的合成温度对应较大的 Eu^{2+} 掺杂量. 依据上述实验结果, 结合不同合成温度下材料的 X 射线衍射图, 我们认为, 合成温度较低时, 材料的相结构较复杂, 因此, 处于合适晶体学格位的 Eu^{2+} 的数量较少, 使得材料的发射强度较低, 为了获得较大的发射强度, Eu^{2+} 掺杂量必然较大; 合成温度较高时, 材料的晶相结构较稳定, 处于对应晶体学格位的 Eu^{2+} 的发光中心数量较多, 因此, 发射强度较大, 而最大发射强度对应的 Eu^{2+} 掺杂量相对较小.

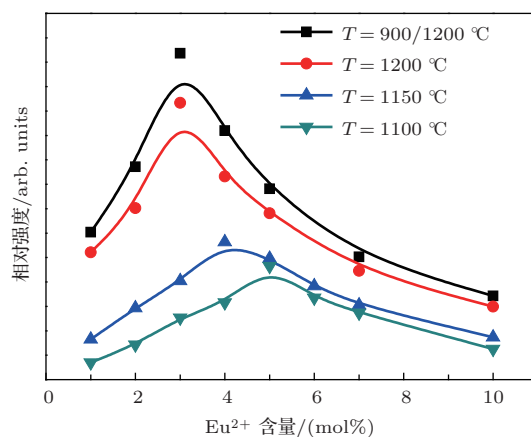


图7 不同合成温度下 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发射强度随 Eu^{2+} 掺杂量的变化情况

3.3 Ba/Ca 配比对 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 发光特性的影响

通常, Eu^{2+} 在基质体系中表现为 d—f 跃迁, 其光谱分布依赖于基质晶格, 基于晶体场的变化, Eu^{2+} 可以发射紫外—红外光, 其中两方面的因素影响着 Eu^{2+} 的发光性质: 一是 Eu—O 键的共价程度决定着 $4f^65d$ 能带重心的位置, 一般情况下, 共价性越强重心越低; 二是周围氧离子形成的晶体场使 5d 能级劈裂, 晶体场强度较大, 能级劈裂越大. 由于 Eu^{2+} 的发光强烈地依赖于晶体场强

度, 因此, 实验在 1.9/1.1—1.4/1.6 范围内调整基质 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 中的 Ba/Ca 配比, 研究了材料发光特性的变化情况. 实验选取波长为 343 nm 的紫外线作为激发源, 测量了材料的发射光谱, 结果如图 8 所示. 图中显示, Eu^{2+} 掺杂量固定为 0.03 mol 时, 随着 Ba/Ca 比值的逐渐减小, 材料在绿色区域的发射逐渐增强, 而蓝色区域的发射逐渐减弱; 这与我们在 365 nm 紫外灯下观测的结果相符, 即材料的发光颜色由蓝逐渐变为蓝绿色.

在上述研究中, Eu^{2+} 的掺杂量固定为 0.03 mol, 即发光中心的总体数量基本不变, 因此, 材料发射光谱的变化源于 Eu^{2+} 进入基质 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 后, 占据不同的晶体学格位, 形成了不同的发光中心, Ba/Ca 比值改变时, 不同格位上 Eu^{2+} 的发光中心数量随之变化, 从而材料发射光谱变化. 实际上, 文献 [21] 给出的分子式配比为 $\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}(\text{PO}_4)_2 : x\text{Eu}^{2+}$; 而文献 [22] 给出的分子式配比则是 $\text{Ba}_{2-x}\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 : x\text{Eu}^{2+}$, 并且认为 Eu^{2+} 在 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 中占据了三种不同的 Ba^{2+} 格位, 由于增大 Eu^{2+} 掺杂量时, Eu^{2+} , Ba^{2+} 的半径差距造成了 Eu—O 键的长度减小, 从而主发射峰出现了明显的红移现象. 但是, 本论文的研究结

果显示, Eu^{2+} 掺杂量不变时, Ba/Ca 比值减小时, 材料的主发射峰也出现了明显的红移现象, 这不仅说明 Eu^{2+} 所处的晶体场环境发生了变化, 而且晶体场的变化应该与 Eu^{2+} 部分的取代了 Ca^{2+} 的格位有关.

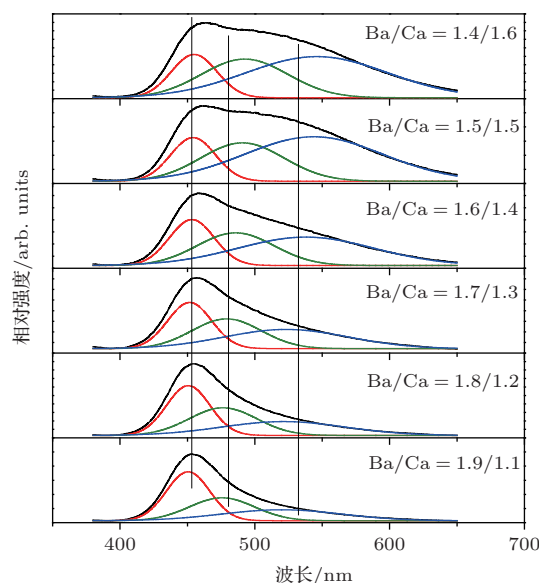


图 8 (网刊彩色) 不同 Ba/Ca 比下 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱

表 1 主发射峰随 Ba/Ca 的变化情况 ($\lambda_{\text{ex}} = 343 \text{ nm}$)

样品	峰 1	峰 2	峰 3	归一化强度 1	归一化强度 1	归一化强度 1
1 $\text{Ba}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	450	476	520	1	1	1
2 $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	451	476	521	0.85448	0.98609	1.05159
3 $\text{Ba}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	452	479	523	0.66259	0.89761	1.22173
4 $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{1.4}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	453	486	538	0.5579	0.81247	1.41054
5 $\text{Ba}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	454	491	544	0.45071	0.79911	1.81339
6 $\text{Ba}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	455	492	546	0.36212	0.64886	1.86114

为深入分析 Eu^{2+} 进入基质体系后的占位情况, 我们对 Ba/Ca 分别为 1.9/1.1, 1.8/1.2, 1.7/1.3, 1.6/1.4, 1.5/1.5 和 1.4/1.6 时的实验结果进行了分峰拟合, 得到了两个蓝色子带和一个绿色子带, 结果如图 8 所示; 同时, 记录了峰值位置, 并对不同子带的强度进行了归一化, 结果如表 1 所示. 可以看出, 随着 Ba/Ca 比值的减小, 三个子发射带均出现了红移现象, 但是发射强度变化不一; 两蓝色子带的强度逐渐减小; 而绿色子带的强度则逐渐增大. 我们认为造成该结果的原因是 Eu^{2+} 进入 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 基质后, 分别占据 Ba^{2+} 和 Ca^{2+} 的格位, 形成了不同于文献 [22] 报道的发光中心, 其

中蓝色子带与 Eu^{2+} 取代 Ba^{2+} 有关, 而绿色子带和 Eu^{2+} 占据 Ca^{2+} 有关, 因此, 当 Ba/Ca 比值变化时, 材料的子发射带的强度和峰值位置均发生了明显的变化, 最终表现为材料整体发射情况的改变.

3.4 Ba/Ca 配比及 Eu^{2+} 掺杂量对 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 色度学参数的影响

由图 6 和图 8 可以看出, 随 Ba/Ca 配比或 Eu^{2+} 掺杂量的变化, $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的发光颜色发生了明显的变化, 基于此, 我们测量了不同 Ba/Ca 配比及 Eu^{2+} 掺杂量下, 材料的色坐标, 结

果如表 2 所示. 表中显示, 随着 Eu^{2+} 掺杂量的增大, 材料的发光颜色发生了明显的变化; 同样, 随着 Ba/Ca 比值的减小, 材料的发光颜色亦发生了明显的变化, 且出现了明显的蓝蓝绿色的变化趋势. 研究表明, 对于 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 而言,

改变 Eu^{2+} 掺杂量及 Ba/Ca 配比时, 即可以很好的调整 Eu^{2+} 所处的晶体学格位以及所处的晶体场环境, 从而调控 Eu^{2+} 的发射带分布, 即有效调控材料的发光颜色.

表 2 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的色坐标 (X, Y) ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$)

样品	CIE(x, y)	样品	CIE(x, y)
1 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:0.01\text{Eu}^{2+}$	(0.1952, 0.2301)	7 $\text{Ba}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	(0.2206, 0.2418)
2 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:0.02\text{Eu}^{2+}$	(0.2123, 0.2356)	8 $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	(0.2246, 0.2497)
3 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	(0.2197, 0.2397)	9 $\text{Ba}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	(0.2321, 0.2631)
4 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:0.04\text{Eu}^{2+}$	(0.2216, 0.2501)	10 $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{1.4}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	(0.2409, 0.2926)
5 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:0.05\text{Eu}^{2+}$	(0.2289, 0.2689)	11 $\text{Ba}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	(0.2512, 0.3317)
6 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:0.1\text{Eu}^{2+}$	(0.2326, 0.2758)	12 $\text{Ba}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$	(0.2597, 0.3396)

4 结 论

采用高温固相法, 分别以 900 和 1200 °C 作为二次灼烧的温度, 在合成时间为 4 h 的条件下, 合成了 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$. 材料的激发光谱覆盖 200—450 nm, 主峰位于 343 nm, 并在 350—410 nm 长波紫外区域有很强的激发强度; 以 343 nm 近紫外线作为激发源时, 材料发射蓝色光, 光谱覆盖 400—650 nm, 主峰位于 454 nm. 通过增大 Eu^{2+} 掺杂量不仅可以红移材料的主发射峰, 而且可以调控材料的发射强度, Eu^{2+} 掺杂量为 0.03 mol 时, 发射强度最大; Eu^{2+} 在 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 基质中占据 Ba^{2+} 和 Ca^{2+} 的格位, 通过减小 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 中的 Ba/Ca 配比, 可以得到发光颜色由蓝-蓝绿色变化的荧光粉.

参考文献

- [1] H?ppe H A 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 3572
- [2] Ye S, Xiao F, Pan Y X, Ma Y Y, Zhang Q Y 2010 *Mater. Sci. Eng. R* **7** 1
- [3] Lin C C, Liu R S 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 1268
- [4] Brinkley S E, Pfaff N, Denault K A, Zhang Z, (Bert) Hintzen H T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 241106
- [5] Chen W T, Sheu H S, Liu R S, Attfield J P 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 8022
- [6] Kim T G, Lee H S, Lin C C, Kim T, Liu R S, Chan T S, Im S J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 061904
- [7] Zhang X, Lu Z, Meng F, Lu F, Hu L, Xu X, Tang C 2011 *Mater. Lett.* **66** 16
- [8] Xia Z, Zhou J, Mao Z 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 5917
- [9] Jiao M, Guo N, Lü W, Jia Y, Lv W, Zhao Q, Shao B, You H 2013 *Inorg. Chem.* **52** 10340
- [10] Mao J W, Lv S C, Qu X R, He D L, Meng Q Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037803 (in Chinese) [毛金伟, 吕树臣, 曲秀荣, 何冬丽, 孟庆裕 2013 物理学报 **62** 037803]
- [11] Hou J, Jiang W, Fang Y, Huang F 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 5892
- [12] Zhong H M, Liu Q, Zhou Y, Zhuang J D, Zhou H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 087804 (in Chinese) [钟红梅, 刘茜, 周遥, 庄建东, 周虎 2013 物理学报 **62** 087804]
- [13] Liu D, Liang P, Wang L, Xu G T, Liu Y, Li X Y, Dong Q M, Huang J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 197802 (in Chinese) [刘丹, 梁培, 王乐, 徐国堂, 刘阳, 李晓艳, 董前民, 黄杰 2013 物理学报 **62** 197802]
- [14] Geng D, Shang M, Zhang Y, Lian H, Cheng Z, Lin J 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 2345
- [15] Zhu G, Xin S, Wen Y, Wang Q, Que M, Wang Y 2013 *RSC. Adv.* **3** 9311
- [16] Zhu P, Zhu Q, Zhu H, Zhao H, Chen B, Zhang Y, Wang X, Di W 2008 *Opt. Mater.* **30** 930
- [17] Chiu Y C, Liu W R, Chang C K, Liao C C, Yeh Y T, Jang S M, Chen T M 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 1755
- [18] Song H J, Yim D K, Roh H S, Cho I S, Kim S J, Jin Y H, Shim H W, Kim D W, Hong K S 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 500
- [19] Shang M, Li G, Geng D, Yang D, Kang X, Zhang Y, Lian H, Lin J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 10222
- [20] Wu Y C, Wang D Y, Chen T M, Lee C S, Chen K J, Kuo H C 2011 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 3195
- [21] Zhang Y, Xia Z, Wu W 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 1043
- [22] Yu H, Deng D, Zhou D, Yuan W, Zhao Q, Hua Y, Zhao S, Huang L, Xu S 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 5577
- [23] Wu X Y, You H P, Zeng X Q, Hong G Y, Km C H, Pyun C H, Yu B Y, Park C H 2003 *Chem. J. Chin. Univer.*

- 24 1 (in Chinese) [吴雪艳, 尤洪鹏, 曾小青, 洪广言, 金昌弘, 卞锤洪, 庾炳容, 朴哲熙 2003 高等学校化学学报 24 1]
- [24] Hong G Y, Zheng X Q 1999 *J. Funct. Mater.* **30** 225 (in Chinese)[洪广言, 曾小青 1999 功能材料 **30** 225]
- [25] Cao S X, Han T, Tu M J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127802 (in Chinese)[曹仕秀, 韩涛, 涂铭旌 2011 物理学报 **60** 127802]
- [26] Li P L, Yang Z P, Wang Z J, Guo Q L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1135

Synthesization and luminescent properties of blue emitting phosphor $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+*}$

Wang Zhi-Jun^{1)†} Liu Hai-Yan²⁾ Yang Yong³⁾ Jiang Hai-Feng³⁾ Duan Ping-Guang¹⁾
Li Pan-Lai^{1)‡} Yang Zhi-Ping¹⁾ Guo Qing-Lin¹⁾

1) (College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

2) (Industrial & Commercial college, Hebei University, Baoding 071002, China)

3) (Key Laboratory of Road Safety, Ministry of Communications PRC, Beijing 100088, China)

(Received 3 November 2013; revised manuscript received 30 December 2013)

Abstract

A blue emitting phosphor $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ is synthesized by a high temperature solid state method. Effect of the conditions is investigated, such as preparation temperature and time, the ratio of Ba/Ca, and Eu^{2+} concentration, on the phase and luminescent property. Results show that $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ have been achieved by selecting the appropriate conditions, such as the temperature 900/1200 °C and the time 4 h. The compound $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ produces an asymmetric emission band centered at 454 nm under 343 nm UV excitation. For the 454 nm emission, the excitation spectrum extends from 200 to 450 nm with a peak at 343 nm, and has an obvious excitation band in the range of 350—410 nm. With increasing Eu^{2+} concentration, there occur the concentration quenching effect and redshift phenomenon. With decreasing ratio of Ba/Ca, there has an obvious enhancement in the green region, and the emission color gradually turns from blue to cyan. It is shown that the Eu^{2+} ion not only can occupy the Ba^{2+} site but also the Ca^{2+} site. Therefore, different luminescence centers of Eu^{2+} can exist in $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$, and affect its luminescence.

Keywords: luminescence, $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$

PACS: 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.63.077802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50902042), and the Open Project of Key Laboratory of Road Safety Technologies, Ministry of Transport, China.

† Corresponding author. E-mail: wangzj1998@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: lipanlai@sohu.com