

文章编号: 1000-7032(2013)12-1561-06

# Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光体的光谱特性

于晶杰<sup>1,2</sup>, 肖志国<sup>2</sup>, 宁桂玲<sup>1\*</sup>

(1. 大连理工大学 化学学部精细化工重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连路明发光科技股份有限公司, 辽宁 大连 116025)

**摘要:** 采用高温固相法合成了荧光体 Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> 和 Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, 研究了两种荧光体的光谱特性。结果表明, 两者都呈现较强的宽带激发特征。根据同种基质中 Eu<sup>2+</sup> 和 Ce<sup>3+</sup> 两种离子光谱特征的相关性, 通过测得的 Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 基质中 Ce<sup>3+</sup> 的光谱数据估算了 Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 中 Eu<sup>2+</sup> 的斯托克斯位移(ΔS)和激发能量, 估算结果与 Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 样品的光谱分析结果十分吻合。Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 可以同时被紫光和蓝光激发, 发出偏白的绿光, 可用作白光 LED 的荧光粉。

**关键词:** 发光材料; 光谱; Eu<sup>2+</sup>; Ce<sup>3+</sup>; Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20133412.1561

## Spectra Properties of Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphor

YU Jing-jie<sup>1,2</sup>, XIAO Zhi-guo<sup>2</sup>, NING Gui-ling<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Dalian Luming light Science and Technology Co. Ltd., Dalian 116025, China)

\* Corresponding Author, E-mail: ninggl@dlut.edu.cn

**Abstract:** The phosphors composed of Eu or Ce ions doped in Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> matrix were prepared by solid state reaction. The PL spectra properties of Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> and Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> were investigated. Strong broad excitation band was observed in both samples. The Eu<sup>2+</sup> of Stokes shift (ΔS) and excitation energy of Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> were calculated by the PL spectra of Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>. The estimated excitation energy and the experiment result are closely coincided. Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> can be excited by UV-LED or blue LED, and emits absinthe-green light.

**Key words:** phosphors; spectra; Eu<sup>2+</sup>; Ce<sup>3+</sup>; Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

## 1 引 言

白光 LED 由于其寿命长、效率高、节能等优点, 引起了人们的广泛关注。其中荧光体在白光 LED 中占有重要地位。磷灰石型 M<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X 发

光材料作为荧光灯用荧光粉得到了良好的应用<sup>[1-2]</sup>。在 Sr<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>X<sub>2</sub> (X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>) 晶格中, 通过 (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> ≡ (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> + Cl<sup>-</sup> 取代形成 Sr<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>。Schwarz<sup>[3]</sup> 第一次报道了这种具有磷灰石结构的物质并给出了晶胞参

收稿日期: 2013-08-19; 修订日期: 2013-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(21076041)资助项目

作者简介: 于晶杰(1974-), 女, 辽宁大连人, 博士研究生, 主要从事发光材料的研究。

E-mail: jingjie@dl.cn, Tel: (0411)84793746

数。 $\text{Eu}^{2+}$  是重要的低价稀土离子,通常呈现为  $d \rightarrow f$  跃迁宽带发射,一直是开发固体发光材料的重要研究对象。Blasse 等<sup>[4]</sup>报道了  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  荧光体,发现处于不同晶格位置的  $\text{Eu}^{2+}$  存在能量传递。而且, $\text{Eu}^{2+}$  离子在磷灰石结构中呈现出异常发射现象<sup>[5]</sup>,有更大的 Stokes 位移和半峰宽。 $\text{Eu}^{2+}$  的发光强弱也直接影响其发光效率, $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的磷灰石结构硅酸盐荧光体具有宽带激发、多峰发射、254 nm 紫光激发下呈准白色发光的特点<sup>[6]</sup>。

$\text{Eu}^{2+}$  作为重要的激活离子,了解它的相关参数对于新的白光 LED 转换用荧光体的探索和设计十分重要。对于  $\text{Eu}^{2+}$  光谱特性研究来说,斯托克斯位移( $\Delta S$ )、发射带谱带宽度及激发能量都是一些重要参数。 $\text{Eu}^{2+}$  的激发态能级结构复杂,不易对其光谱参数做出计算<sup>[7]</sup>。 $\text{Ce}^{3+}$  是另一个重要的激活剂离子, $\text{Ce}^{3+}$  电子组态中只有一个 4f 电子,易进入到 5d 轨道,形成  $4f^05d^1$  激发态,产生  $d \rightarrow f$  跃迁宽带发射。Blasse<sup>[8]</sup> 和 Dorenbos<sup>[9-17]</sup> 详细研究了  $\text{Ce}^{3+}$  的光谱化学特性,给出了大量基质中  $\text{Ce}^{3+}$  的丰富光谱学参数。在某些特定条件下, $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Ce}^{3+}$  两者具有某些特殊相关性,依据这种特定关系,利用  $\text{Ce}^{3+}$  的光谱数据可估算出相同基质中  $\text{Eu}^{2+}$  的若干相应光谱学参数<sup>[13,17]</sup>。

能被 400 nm 以上波段激发的  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  的研究比较少,本文重点通过高温固相法合成分别以  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  为激活剂、 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  为基质的荧光体,计算  $\text{Ce}^{3+}$  在  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  中的光谱参数,依据  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Ce}^{3+}$  两者的相关性,预判  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}$  荧光体激发光谱的带边能否延伸到蓝光波段,以确认是否可以用于白光 LED,并通过实验验证预估结果。

## 2 光谱参数计算

### 2.1 理论依据

对无机化合物基质来讲,如果  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  处在相同化合物并占据相同格位、两者周围晶格弛豫状态无太大差异、电荷补偿的缺陷位于第一配位阴离子壳层之外,则  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{2+}$  的  $f \rightarrow d$  跃迁能量之间具有相关性。通过这些关联,Dorenbos 经过大量的研究得出了这样的结果<sup>[9-17]</sup>:在  $\text{Eu}^{2+}$  或  $\text{Ce}^{3+}$  中只要知道其中一个的光谱学特性参数,

就可推算出另一个的相应参数。

对吸收的红移,发射的斯托克斯位移、5d 组态的重心移动及 5d 能级晶场劈裂等与跃迁能量相关的因素之间建立了定量关系表达式:

$$E_{\text{abs}}(n, Q, A) = E_{\text{Afree}}(n, Q) - D(Q, A), \quad (1)$$

$$E_{\text{em}}(n, Q, A) = E_{\text{Afree}}(n, Q) - D(Q, A) - \Delta S(Q, A), \quad (2)$$

其中, $E_{\text{abs}}(n, Q, A)$  和  $E_{\text{em}}(n, Q, A)$  分别为二价或三价镧系离子最低  $[\text{Xe}]4f^n$  组态与最低  $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d$  组态之间的能量差; $E_{\text{Afree}}(n, Q)$  对每种镧系离子均为常数,接近自由离子中第一个  $f \rightarrow d$  跃迁能量; $D(Q, A)$  表示化合物  $A$  中的红移; $\Delta S(Q, A)$  表示化合物  $A$  中的斯托克斯位移; $n$  为  $4f^n$  基态的电子数目; $Q$  为离子电荷; $A$  表示可变的化合物。

斯托克斯位移值  $\Delta S$  可通过激发光谱和发射光谱谱峰位置估算出来。 $\text{Eu}^{2+}$  的斯托克斯位移近于  $\text{Ce}^{3+}$  的斯托克斯位移的  $0.61 \pm 0.03$  倍,其关系式如下:

$$\Delta S(7, 2+, A) = 0.61 \Delta S(1, 3+, A), \quad (3)$$

$\text{Eu}^{2+}$  的吸收能量  $E(7, 2+, A)$  比  $\text{Ce}^{3+}$  的相应能量  $E(1, 3+, A)$  低大约 0.64 倍,一般估算发射能量计算误差较大,两者关系表达式如下:

$$E(7, 2+, A) = (0.64 \pm 0.02)E(1, 3+, A) + (0.53 \mp 0.06) \text{ eV}. \quad (4)$$

在上面的两个公式中,7 表示  $\text{Eu}^{2+}$  的 4f 电子数目,2+ 表示  $\text{Eu}^{2+}$  价态, $A$  是与基质化合物有关的因子,1 表示  $\text{Ce}^{3+}$  的 4f 电子数目,3+ 表示  $\text{Ce}^{3+}$  的价态。

### 2.2 实验与分析

实验所用原料为  $\text{BaCO}_3$  (A. R)、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (A. R)、 $\text{SiO}_2$  (A. R)、 $\text{LiF}$  (A. R)、 $\text{CeO}_2$  (A. R) 和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (A. R)。称取原料前将所需物料在 200 °C 的恒温马弗炉内进行 3 h 预烧处理(排除水分和杂质)。按  $\text{Ba}_{9.7}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2 \cdot 0.3\text{Eu}$  和  $\text{Ba}_{9.7}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2 \cdot 0.3\text{Ce}$  的化学计量比分别称取原料(加入原料混合物总质量的 1% 的  $\text{LiF}$  作为电荷补偿剂),将  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (或者  $\text{CeO}_2$ ) 放入尼龙混料罐中混合 1 h,将  $\text{SiO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $\text{LiF}$  放入另一罐中混合 1 h。然后,取出两罐中混合物,置于另一球磨缸内,按 1.5 ~ 2 的料球比放入玛瑙球,控制装料量为罐体的 60%。将原料置于电动研磨机上混合 2 h 后,取出即为

荧光体前驱物。将前驱体混合物置入坩埚中, 采用两步法烧结工艺制备荧光粉。先于空气中以 20 °C/min 升温至 1 170 °C 保温 2 h, 随炉冷却至 200 °C。取出材料后, 立即将其置于 10% H<sub>2</sub> + 90% N<sub>2</sub> 的还原气氛中, 以 10 °C/min 升温至反应温度并保温 4 h, 然后随炉冷却至室温。该过程将烧结体中的激活剂离子 Ce<sup>4+</sup> 还原成 Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 还原成 Eu<sup>2+</sup>。将还原后得到的烧结体粉碎、研磨及分级, 即得到所需的 Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Eu 和 Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Ce 荧光粉, 取 300 目筛下物进行分析。

样品的 XRD 采用德国 AXS 公司的 Bruker D8 advanc 型 X 射线衍射仪测定, 采用日本产 HITACHI F-4500 荧光分光光度计测定荧光发射与激发光谱, 色品坐标参数通过 (中国) 远方 PMS-80 系统测得。

### 2.3 实验结果与计算

图 1 是室温下测得的 Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Ce<sup>3+</sup> 的漫反射光谱, 样品在 199 nm 时开始产生吸收, 则基质吸收边为 199 nm (502 521 cm<sup>-1</sup>)。

图 2 是 Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Ce<sup>3+</sup> 的激发光谱, 监测波长为 398 nm。Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Ce<sup>3+</sup> 呈现出 5 个明显的激发峰, 分别位于 220 nm (45 455 cm<sup>-1</sup>), 233 nm (42 918 cm<sup>-1</sup>), 250 nm (40 000 cm<sup>-1</sup>), 308 nm (32 468 cm<sup>-1</sup>), 338 nm (29 586 cm<sup>-1</sup>)。说明 Ce 原子失去 3 个外层电子变成 Ce<sup>3+</sup> 离子, 4f 电子受到外场的影响, 5d 态分裂为 5 个能级, 因此呈现出系列的连续带谱。

图 3 是 Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Ce<sup>3+</sup> 的发射光谱 (λ<sub>ex</sub> = 338 nm), 发射峰位分别位于 391 nm 和 410 nm。显然这两个峰来源于 Ce<sup>3+</sup> 离子 5d →

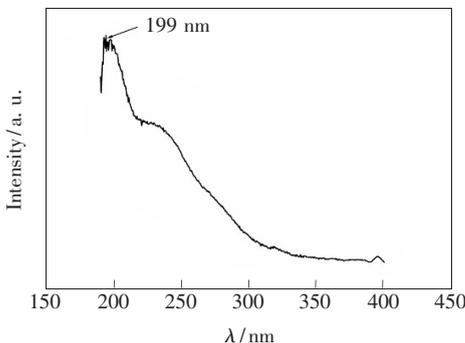


图 1 Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Ce<sup>3+</sup> 的漫反射光谱  
Fig. 1 Diffuse reflection spectrum of Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Ce<sup>3+</sup>

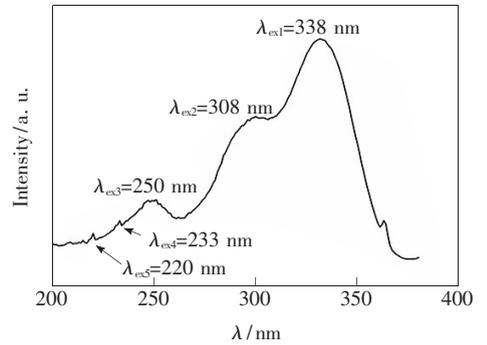


图 2 Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Ce<sup>3+</sup> 的激发光谱 (λ<sub>em</sub> = 391 nm)

Fig. 2 Excitation spectrum of Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Ce<sup>3+</sup> (λ<sub>em</sub> = 391 nm)

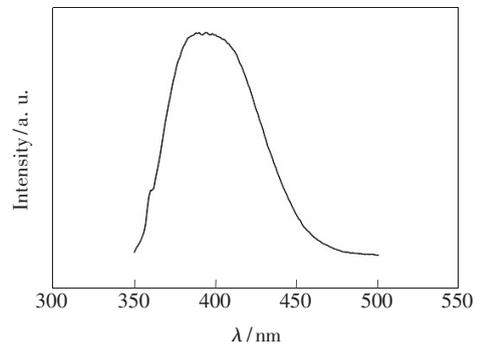


图 3 Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Ce<sup>3+</sup> 的发射光谱 (λ<sub>ex</sub> = 338 nm)

Fig. 3 Emission spectrum of Ba<sub>9.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:0.3Ce<sup>3+</sup> (λ<sub>ex</sub> = 338 nm)

2F<sub>5/2</sub> 和 5d → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 跃迁, 发射光谱的强峰值为 391 nm (25 575 cm<sup>-1</sup>)。

根据以上光谱数据可以计算出 Ce<sup>3+</sup> 在 Ba<sub>10</sub>-(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的 Stocks 位移: ΔS(Ce) = 10<sup>7</sup>/λ<sub>ex1</sub> - 10<sup>7</sup>/λ<sub>em</sub> = 29586 - 25575 = 4011 cm<sup>-1</sup>。

根据公式 (3), 则:

$$\Delta S(\text{Eu}) = 0.64 \times \Delta S(\text{Ce}) = 0.64 \times 4011 = 2567 \text{ cm}^{-1}.$$

根据公式 (4), 则 Eu<sup>2+</sup> 的最低激发能量和发射能量为:

$$E_{\text{ex}}(\text{Eu}) = (0.64 \pm 0.02) \times 10^7/\lambda_{\text{ex1}} + [(0.53 \mp 0.06) \times 8064.4],$$

$$E_{\text{ex}}(\text{Eu})_1 = 0.66 \times 10^7/338 + 3790 = 0.66 \times 29586 + 3790 = 23317 \text{ cm}^{-1} (429 \text{ nm}),$$

$$E_{\text{ex}}(\text{Eu})_2 = 0.62 \times 10^7/338 + 4758 = 0.62 \times 29586 + 4758 = 23101 \text{ cm}^{-1} (433 \text{ nm}),$$

平均  $E_{\text{ex}}(\text{Eu}) = (429 + 433)/2 = 431 \text{ nm}$ 。

$$E_{\text{em}}(\text{Eu}) = E_{\text{ex}}(\text{Eu}) - \Delta S(\text{Eu}),$$

$E_{\text{em}}(\text{Eu})_1 = 23317 - 2567 = 20750 \text{ cm}^{-1}$  (482 nm),

$E_{\text{em}}(\text{Eu})_2 = 23101 - 2567 = 20534 \text{ cm}^{-1}$  (488 nm),

平均  $E_{\text{em}}(\text{Eu}) = (482 + 488)/2 = 485 \text{ nm}$ 。

根据上面的计算结果可以预测  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2 : \text{Eu}^{2+}$  的最长激发光谱峰值大约为 431 nm, 而最短发射峰位大约为 480 nm。激发峰能到达 400 nm 以上的蓝区, 说明  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2 : \text{Eu}^{2+}$  的荧光体有潜质成为 LED 的光转换荧光体。

### 3 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2 : \text{Eu}^{2+}$ 的发光性能

#### 3.1 XRD 结果分析

图 4 是  $\text{Ba}_{9.7}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2 : 0.3\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Ba}_{9.7}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2 : 0.3\text{Ce}^{3+}$  荧光体的 XRD 图谱。可以看出衍射峰很尖锐, 说明晶体生长良好。Schwarz<sup>[3]</sup> 详细研究了  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{X}^{\text{IV}}\text{O}_4)_2$  ( $\text{X}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) 的晶体结构, 并给出了明确的 XRD 图谱。图 4 与文献[3]给出的 X 射线衍射图完全匹配。

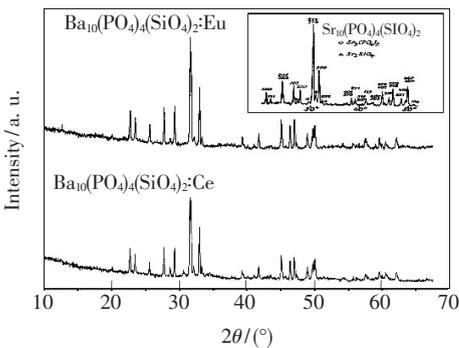


图 4  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$  的 XRD 图, 插图是文献[3]中给出的  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  的 XRD 图谱。

Fig. 4 XRD patterns of  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ . The inset shows XRD pattern of  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  from the reference [3].

$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  与  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  都是六角晶体结构, 空间群为  $P6_3/m$ <sup>[18]</sup>, 晶胞参数分别为  $a = b = 0.9765 \text{ nm}$ ,  $c = 0.7316 \text{ nm}$ ,  $V = 0.60416 \text{ nm}^3$ , Eu 和 Ce 的添加不会改变磷灰石产物的结构。在这种磷灰石结构中<sup>[19-20]</sup>, 二价的阳离子有两个不同的晶格位置:  $\text{Ba}_I$  ( $z = 0$  和  $3/4$ ) 和

$\text{Ba}_{II}$  (旋转轴上,  $z = 1/4$  和  $3/4$ )。其中  $\text{Ba}_I$  位置占据  $C_3$  点对称位, 有 9 个配位原子;  $\text{Ba}_{II}$  位置有 7 个配位原子, 属于  $C_s$  对称。因此, Eu 和 Ce 离子同时取代  $\text{Ba}_I$  和  $\text{Ba}_{II}$  两个位置。

#### 3.2 发光性能分析

图 5 是  $\text{Ba}_{9.7}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2 : 0.3\text{Eu}^{2+}$  的激发与发射光谱。从图 5(a) 的激发光谱可以看出, 在 507 nm 的监控波长下, 激发光谱呈现出从 250 ~ 475 nm 范围的一个宽带激发, 说明  $\text{Ba}_{9.7}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2 : 0.3\text{Eu}^{2+}$  可以同时适用于紫外和蓝光芯片。图 5(b) 是在不同的激发波长下得到的发射光谱, 发射强峰值为 507 nm, 次强峰为 416 nm, 这显然是  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $4f \rightarrow 5d$  跃迁产生的。发射光谱中没有观察到与  $\text{Eu}^{3+}$  离子对应的  $f \rightarrow f$  线状发射峰, 因此确定  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  荧光体中的 Eu 离子以二价态形式存在。在磷灰石结构硅酸盐基质中, 高浓度的  $\text{Eu}^{2+}$  离子占据两个晶格位置, 形成了两个发射中心, 不同晶格位置所受的晶体场的作用不同,  $d \rightarrow f$  跃迁也不同<sup>[4]</sup>, 因而  $\text{Ba}_{9.7}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2 : 0.3\text{Eu}^{2+}$  的发射光谱中存在 416 nm 和 507 nm 两个发射峰。

一般地, 磷灰石的结构中阳离子有 3 个格位中心(分别记为  $M_I$ 、 $M_{II}$  和  $M_{III}$ )<sup>[18]</sup>。  $M_I$  处于八面体的中心位,  $M_{II}$  和  $M_{III}$  处于在空间群  $P6_3/m$  的两个对称的位置。因此, 在  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  结构中两个不等的阳离子位置。  $\text{Ba}_I$  位置有 9 个配位原子, 属于  $C_3$  对称;  $\text{Ba}_{II}$  位置有 6 个配位原子, 属于  $C_s$  对称<sup>[19-20]</sup>,  $\text{Ba}_{II}-\text{O}$  的长度比  $\text{Ba}_I-\text{O}$  长。所以 Eu 替换后, 在  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  晶体中就有两个不同的发光中心(记为  $\text{Eu}_I$  和  $\text{Eu}_{II}$  格位)。能量高的发射峰 416 nm ( $\text{Eu}_I$ ) 是取代  $\text{Ba}-\text{O}$  中的  $\text{Ba}_I$  格位, 而 507 nm 的发射是来自于  $\text{Ba}_{II}$  格位, 属于异常发射峰<sup>[6]</sup>。激发峰和发射峰重叠说明两个格位的  $\text{Eu}^{2+}$  存在能量转移<sup>[4]</sup>, 这与文献[18]报道的  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂磷灰石的发光性能一致。紫光照射下, 样品  $\text{Ba}_{9.7}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2 : 0.3\text{Eu}^{2+}$  呈现出偏白的绿色光, 测得的色坐标为 (0.231, 0.295)。

从不同监控波长的光谱测试结果可以看出, 激发光谱强峰值位于 430 nm, 次激发峰值为 350 nm。发射光谱强峰值位于 507 nm, 次强发射峰值为 416 nm。强激发峰值和前面的预测结果吻合

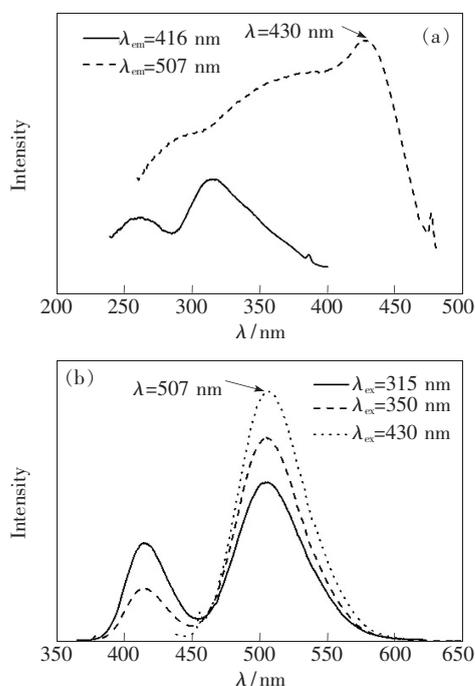


图 5  $\text{Ba}_{9.7}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{2+}$  的激发(a)和发射光谱(b)  
Fig. 5 Photoluminescence excitation (a) and emission (b) spectra of  $\text{Ba}_{9.7}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2:0.3\text{Eu}^{2+}$

较好,发射光谱预测结果和实验结果差距较大。

## 4 结 论

采用高温固相法在还原气氛下合成了分别用  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  离子激活的  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$  系列荧光体,两者都呈现较强的宽带激发特征。根据  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  光谱性质的相关性,通过测得  $\text{Ce}^{3+}$  激活的  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$  荧光体光谱数据估算了  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$  中  $\text{Eu}^{2+}$  的斯托克斯位移( $\Delta S$ )能量,并通过  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  离子的激发能量以及发射能量的相关性,预估了  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$  激发和发射光谱的强峰值。高温固相法得到的样品的激发光谱峰值为 430 nm,与估算的结果十分吻合;发射光谱强峰值为 507 nm,与预测结果差距较大。 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$  可以同时被紫光 and 蓝光激发,发出偏白的绿光,可以作为绿粉与 UV-LED 和蓝光 LED 匹配。

**致谢:**非常感谢中科院应化所石春山教授在文章中给予的帮助。

## 参 考 文 献:

- [1] Butler H K. *Fuorescent Lamp Phosphors* [M]. University Park Pennstate, PA: University Press, 1986:98-99.
- [2] Smets B M J. Phosphors based on rare-earths, a new era in fluorescent lighting [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1987, 16(3-4):283-299.
- [3] Von Schwarz H. Strontiumapatite des typs  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{X}^{\text{IV}}\text{O}_4)_2$  ( $\text{X}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge}$ ) [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1968, 357(1):43-53.
- [4] Blasse G, Brill A. Energy transfer between  $\text{Eu}^{2+}$  ions in nonequivalent sites in strontium-silicate-phosphate [J]. *Phys. Lett. A*, 1969, 28(8):572-573.
- [5] Jagannathant R, Kutty T R N. Anomalous fluorescence features of  $\text{Eu}^{2+}$  in apatite-pyromorphite type matrices [J]. *J. Lumin.*, 1997, 71(2):115-121.
- [6] Yu J J, Gong W T, Xiao Z G, et al. Spectral structure of barium-phosphate-silicate phosphor  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{M+}$  [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(11):2957-2960.
- [7] Shi C S, Ye Z R. The luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  ion in solids [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 1982, 3(1):1-10 (in Chinese).
- [8] Blasse G, Brill A. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: Yellow-emitting  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Ce}^{3+}$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1967, 11(1):53-57.
- [9] Dorenbos P. 5d-level energies of  $\text{Ce}^{3+}$  and the crystalline environment. III. Oxides containing ionic complexes [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 64(12):125117-1-12.
- [10] Dorenbos P. 5d-level energies of  $\text{Ce}^{3+}$  and the crystalline environment. I. Fluoride compounds [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(23):15640-1-10.
- [11] Dorenbos P. 5d-level energies of  $\text{Ce}^{3+}$  and the crystalline environment. II. Chloride, bromide, and iodide compounds [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(23):15650-1-10.
- [12] Dorenbos P. 5d-level energies of  $\text{Ce}^{3+}$  and the crystalline environment. IV. Aluminates and "simple" oxides [J]. *J. Lumin.*, 2002, 99(3):283-299.

- [13] Dorenbos P. Energy of the  $\text{Eu}^{2+}$  5d state relative to the conduction band in compounds [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128:578-582 (in Chinese).
- [14] Dorenbos P. Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals [J]. *J. Lumin.*, 2004, 108(1-4): 301-305.
- [15] Dorenbos P. Anomalous luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Yb}^{2+}$  in inorganic compounds [J]. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2003, 15(17):2645-2665.
- [16] Dorenbos P, Pierron L, Dinca L, *et al.* 4f-5d spectroscopy of  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{CaBPO}_5$ ,  $\text{LiCaPO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  [J]. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2003, 15(3):511-520.
- [17] Dorenbos P. Relation between  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  f-d-transition energies in inorganic compounds [J]. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2003, 15(27):4797-4807.
- [18] Kottaisamy M, Jagannathan R, Jeyagopal P, *et al.*  $\text{Eu}^{2+}$  luminescence in  $M_5(\text{PO}_4)_3X$  apatites where  $M$  is  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$ , and  $X$  is  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{OH}^-$  [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1994, 27:2210-2215.
- [19] Suarsanan K, Young R A. Significant precision in crystal structural details; Holly springs hydroxyapatite [J]. *Acta Crystallogr. B*, 1969, 25(8):1534-1543.
- [20] Piriou B, Fahmi D, Dexpert-Ghys J, *et al.* Unusual fluorescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in oxyapatites [J]. *J. Lumin.*, 1987, 39(2):97-103.

## 《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,我们只接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxht@126.com, Tel: (0431)86176862, 84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部