

提高空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能

游潘丽^{1,2} 刘丽娟¹ 姚亚东¹ 黄忠兵¹ 廖晓明¹ 尹光福^{1*}

(¹四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065; ²西昌学院工程技术分院, 四川 西昌 615013)

摘要 通过高温固相反应在空气中制备了一系列 Eu 掺杂的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 发光材料。利用发射光谱和激发光谱, 证实 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中, Eu^{3+} 在空气中被还原成 Eu^{2+} 。研究表明: 在 1350 °C 急冷条件下制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉比在 1250 °C 炉冷条件下制备的发光强度提高了近 6 倍。而且, 添加 NH_4F 助溶剂能提高空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光性能。当 NH_4F 用量为 4% 时(摩尔分数), $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光强度是不含助溶剂的 5 倍。

关键词 材料; 发光; $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$; NH_4F 助溶剂; 硅酸盐

中图分类号 O436; 043; TN2

OCIS 160.0160 160.5690 160.3380

文献标识码 A

Enhanced Luminescence Properties of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ Prepared in Air Atmosphere

You Panli^{1,2} Liu Lijuan¹ Yao Yadong¹ Huang Zhongbing¹

Liao Xiaoming¹ Yin Guangfu^{1*}

(¹ College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China)
(² School of Engineering and Technology, Xichang College, Xichang, Sichuan 615013, China)

Abstract A series of Eu-doped $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphors are prepared in air atmosphere by the high temperature solid-state reactions. A reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} ion is validated in $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ via emission and excitation spectra measurement. The results show that the photoluminescence (PL) intensity of the $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ prepared in air at 1350 °C with quench cooling was enhanced about 6 times compared with that of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ prepared in air at 1250 °C with furnace cooling. Moreover, the PL intensity of the $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ is increased by adding NH_4F flux. The PL intensity of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor containing 4% NH_4F (molar fraction) is 5 times as high as that of the $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor without NH_4F .

Key words materials; luminescence; $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$; NH_4F flux; silicate

1 引言

碱土硅酸盐化合物具有化学结构稳定、成本低、原料丰富等优点, Eu^{2+} 掺杂硅酸盐的发光性能和用途已得到广泛研究。一般制备 Eu^{2+} 掺杂的发光材料, 是用 Eu_2O_3 为原料, 在还原气氛(如 H_2/N_2 、 CO 、 H_2) 中将 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 。然而, 也有一些具有三维刚性四面体密闭结构的发光材料, 在空气中也能将 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} , 如 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{[1]}$ 、 $\text{BaZnSiO}_4:\text{Eu}^{[2]}$ 、 $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[3]、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{[4]}$ 、 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{[5]}$ 、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{[6]}$ 、 $\text{BaBPO}_3:\text{Eu}^{[7]}$ 等物质。Peng^[1,2,6] 和 Pei^[5,8] 等对在空气中 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+}

收稿日期: 2010-09-01; 收到修改稿日期: 2010-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(60871062、50873066); 四川省科技攻关重点项目(2008SZ0021、2006Z08-001-1)和教育部分高等教育博士培养计划项目(20070610131)资助课题。

作者简介: 游潘丽(1969—), 女, 博士研究生, 副教授, 主要从事发光材料和建筑材料的教学和科研工作。

E-mail: youpanlizb@qq.com

导师简介: 尹光福(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事稀土发光材料和生物医学材料等方面的研究。

E-mail: nic0700@scu.edu.cn

这类物质进行了研究,并用电荷补偿模式解释了这种不常见的还原现象。与还原气氛相比较,空气中制备含 Eu^{2+} 的发光材料,无疑具有操作简单,降低成本等优点。因而,发现并提高在空气气氛中制备 Eu^{2+} 掺杂物质的发光强度是十分必要的,但相关报道较少。最近,我们课题组研究表明,碱金属碳酸盐 M_2CO_3 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)能够提高 $\text{BaMgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 在空气中制备的 Eu^{2+} 发光性能^[9]。

在还原气氛中制备 Eu^{2+} 掺杂的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料,已经广泛用在长余辉发光、LEDs 照明和 PDP 等离子体显示^[10~16]等许多领域。然而,还没有关于 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料在空气中制备的报道。本文研究表明,采用急冷方式和使用 NH_4 助溶剂可提高在空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能。

2 实 验

在空气中通过高温固相反应制备了一系列 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料。按照 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 物质的量,分别称取分析纯 BaCO_3 、 MgO 、超细 SiO_2 和高纯 Eu_2O_3 作为原料。 Eu 用量的摩尔分数为 Ba^{2+} 的 2%,分析纯的 NH_4F 用作助溶剂。将称好的原料在玛瑙研钵机中研磨 1 h,混合均匀后装入刚玉坩埚,在 900 °C 预烧 4 h,再次研磨均匀在高温煅烧 4 h,取出冷却后磨成细粉供性能检测。

用 X 射线粉末衍射仪(XRD)对所制备的样品进行物相检测;样品的荧光光谱用日立 F-7000 型荧光光度计检测,激发光源为 150 W 氙灯,扫描速度为 1200 nm/min,电压 500 V,激发和发射光栅为 5.0 nm。使用 S-4800 扫描电镜(SEM)检测样品的表面形貌。所有性能检测都在室温下完成。

3 结果和讨论

3.1 Eu 掺杂 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 发光材料的物相分析

空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 发光材料的 XRD 图谱如图1所示。其制备条件分别是:a),1250 °C 炉冷;b),1250 °C 急冷;c),1350 °C 急冷。所制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 的 XRD 图谱与 Aitasalo^[17]报道的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 晶体结构一致,表明所制备的物质是单一 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 纯相,少量的 Eu 掺杂和不同的冷却方式不影响 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 的结构。比较其衍射峰强度,可知在 1350 °C 急冷条件下制备的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 具有较高的结晶度。

3.2 空气中制备 Eu 掺杂 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 荧光粉的发光性能

在 1250 °C 炉冷条件下,空气中制备 Eu 掺杂 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的发射光谱(a)及激发光谱(b)和(c)如图 2 所示。在 393 nm 激发下,存在 Eu^{3+} 的特征窄带发射峰和 Eu^{2+} 的特征宽带发射峰[图 2 中(a)]。发光中心在 500 nm 的宽峰,是来源于 Eu^{2+} 离子的 $4f^65d^1$ 到 $4f^7$ 的宽带发射。对应于 500 nm 发射峰的激发光谱见图 2 中 b,其最大值位于 350 nm 的宽峰(300~450 nm)是 Eu^{2+} 的特征激发峰,这与在还原气氛中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 文献报道的发光性能一致^[17~19]。而位于 570~700 nm 的窄带发射是来源于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 到 $^7\text{F}_j$ ($J=0-4$)的跃迁发射。其位于 613 nm 的最大发射峰,是来源于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 跃迁发射;位于 590 nm 的次强峰,来源于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 跃迁发射。对应于 613 nm 发射峰的激

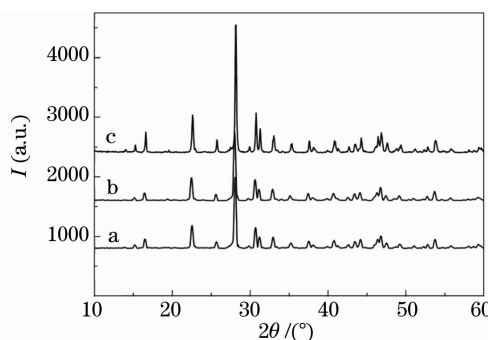


图1 空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 荧光粉的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ phosphors prepared in air

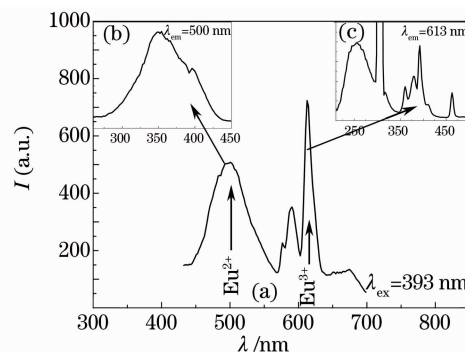


图2 空气中制备 Eu 掺杂 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 荧光粉的发射(a)和激发(b),(c)光谱
Fig. 2 Emission (a) and excitation (b), (c) spectra of Eu -doped $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphors prepared in air

发光谱见图 2 中(c),最大值在 393 nm 的线形峰(350~500 nm),是典型的 Eu^{3+} 窄带激发峰;而对应于 200~350 nm 的宽带峰,是 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的电荷转移跃迁峰。由此可见, Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 共存在 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中,部分的 Eu^{3+} 在空气中已经还原成 Eu^{2+} 。

当 Eu^{3+} 进入 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中取代 Ba^{2+} 时,由于不等价取代,会产生一个带两个单位负电荷的空位 V''_{Ba} 和两个带正电荷的缺陷 2Eu_{Ba} ,在高温作用下,空位 V''_{Ba} 的电子可以传递给 Eu_{Ba} 缺陷,从而使 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 。在空气中 Eu^{2+} 能否稳定存在,与 Eu^{2+} 所在环境密切相关。 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 具有空间群为 $C2/c$ (No. 15), $Z=4$, $a=0.841275$ nm, $b=1.071005$ nm, $c=0.843871$ nm 和 $\beta=110.71^\circ$ 的单斜结构^[16,17],通过 $[\text{MgO}_4]$ 四面体将离散的 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元连接在 ac 平面形成层状结构。 Ba^{2+} 和 Eu^{2+} 离子位于变形四面体 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{MgO}_4]$ 层状结构之间^[16]。 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 呈六方晶系结构,空间群为 $P6_3$, $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{MgO}_4]$ 四面体通过角共有形成平行于 C 轴的平面,利用共享氧原子形成刚性的三维网状结构^[20]。 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 与 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 都具有 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{MgO}_4]$ 四面体组成的刚性三维网状结构,阻止了 Eu^{2+} 被空气氧化^[1,5,6,8],这是这类物质在空气中发生 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 的必要条件^[1,5]。

3.3 煅烧温度和冷却方式对空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光性能的影响

空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度较低,因为有一部分铕以 Eu^{3+} 的形式存在。为了提高空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度,研究了煅烧温度和冷却方式对 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光性能的影响。在 1250 °C 炉冷 a 和在 1250 °C,1300 °C 和 1350 °C 急冷[对应图 3(b)中 b,c,d 点]条件下,空气气氛中分别制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料,其相应的发光性能如图 3 所示。

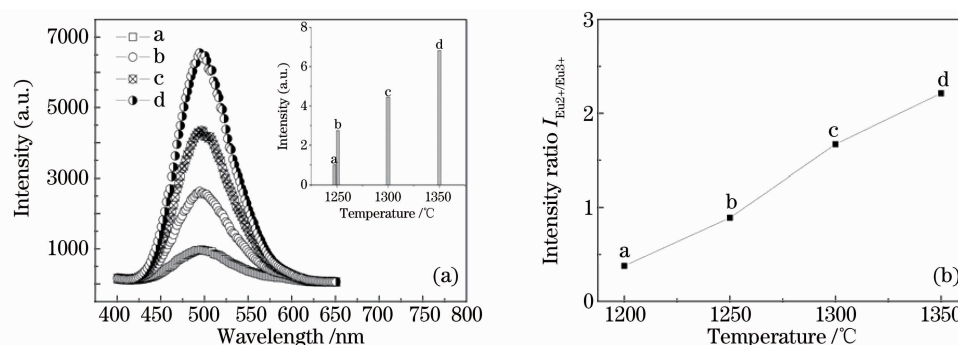


图 3 空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能

Fig. 3 Emission properties of the $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ prepared in air

由图 3(a)可知,随着煅烧温度的提高,空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度明显提高,急冷的发光强度明显大于炉冷的发光强度。在 1350 °C 急冷条件下制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度,比在 1250 °C 炉冷条件下制备的提高了近 6 倍[见图 3(a)插图]。 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 对应的发光强度比值 $I_{\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}}$ 常用来表示 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 的转换程度^[21,22]。本文用 Eu^{2+} (500 nm) 与 Eu^{3+} (613 nm) 的发光强度比值 $I_{\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}}$ 来表示其与温度的关系,结果见图 3(b)。图 3(b)说明 $I_{\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}}$ 随着温度的增加而增大。可见提高煅烧温度,使得更多的 Eu^{3+} 被还原。石春山^[23] 报道在空气中制备的 $\text{SrB}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 物质中,提高温度有利于 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 的还原,与本文结论一致。

较高的温度有利于提高 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度,是因为在 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 晶格中能形成更多的电子和空位缺陷。而这些缺陷有利于 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} ,或者说有利于 Eu^{2+} 在空气中的稳定存在^[24,25]。急冷能避免在冷却过程中 Eu^{2+} 氧化成 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 的非辐射重排。已有文献报道,空气中制备的玻璃存在 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 的现象^[25~31],也说明急冷和高温是有利于 Eu^{2+} 的形成和稳定的。

为了进一步研究空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光性能的稳定性,在 1350 °C 急冷条件下制备的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,分别在 200 °C,300 °C,400 °C,500 °C 加热 1 h,检测其发光性能。从图 4 可以看出,随着加热温度的升高, $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度降低。这可能是由于部分 Eu^{2+} 发生重排,产生非辐射跃迁的结果。Liu 等^[4] 报道空气中制备的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,经过 550 °C 再加热,其发光性能下降,与本文结论一致。

3.4 NH_4F 助溶剂对空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光性能的影响

前面的分析可以看出,高温制备有利于提高 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能。但温度高,能耗大,成本高。为了降低 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的煅烧温度,选择加入 NH_4F 助溶剂。 NH_4F 助溶剂常用于降低发光材料的煅烧温度,提高其结晶度,减少表面缺陷,增加发光性能^[32]。

在 1250 °C 急冷条件下,空气中制备包含不同 NH_4F 助溶剂的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,研究 NH_4F 对 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光性能的影响,其相对发光强度如图 5 所示。可以看出,随着 NH_4F 助溶剂的加入,空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的强度逐渐增加,当 NH_4F 用量为 4% 时(摩尔分数,下同),其强度最大,是没加助溶剂的 5 倍。继续增加 NH_4F 用量,其发光强度下降。

包含不同 NH_4F 助溶剂的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的扫描电镜(SEM)如图 6 所示。从图 6 可以看出,不含 NH_4F 助溶剂的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉[图 6(a)],具有不规则的形貌;包含 4% NH_4F 的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉[图 6(b)],具有完整的结晶,表面光滑,各个晶体粘结在一起,晶界清晰可见,有利于提高 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度;而包含 10% NH_4F 的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉[图 6(c)],表面较光滑,但晶体已经完全融化粘结在一起,看不到完整的晶体,降低了 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度。

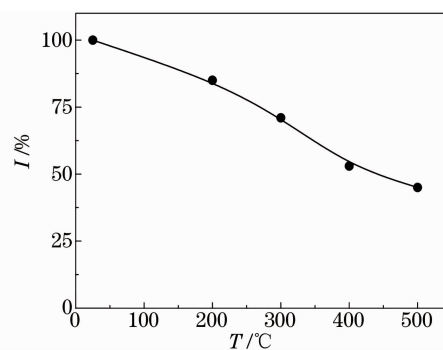


图 4 不同加热温度 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的相对发光强度
Fig. 4 Relative emission intensity of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ reheated at different temperatures

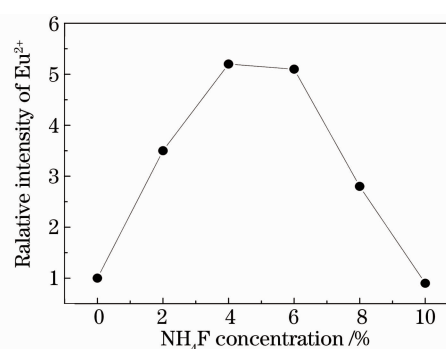


图 5 包含不同 NH_4F 助溶剂的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的相对发光强度
Fig. 5 Relative emission intensity of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with different NH_4F concentrations

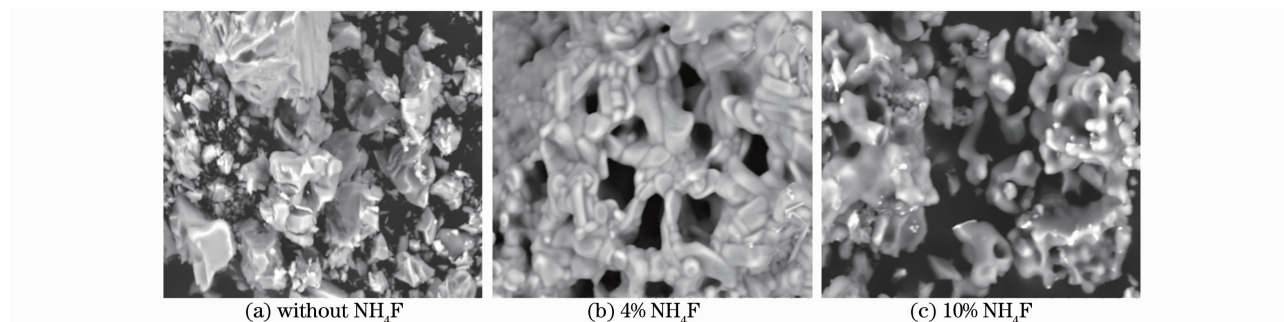


图 6 包含不同 NH_4F 助溶剂的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的 SEM 图

Fig. 6 SEM photographs of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with various contents of NH_4F flux

另一方面, NH_4F 助溶剂明显提高在空气中制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度,可能是因为 F^- 半径小、电负性大,当 F^- 进入 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 时,形成更多的空位和缺陷,并改变 Eu^{2+} 周围的晶格环境,有利于 Eu^{2+} 的形成和稳定存在。Venkat^[33] 和 Jager 等^[34] 利用红外光谱(IR)和核磁共振(NMR)证明 F^- 存在碱土氟硼玻璃中,形成 $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ 和 BO_2F_2 等新的中心,Huang 等^[25] 也报道 F^- 加入硼酸锶玻璃中,促进了 Eu^{3+} 在空气中还原成 Eu^{2+} 。关于 NH_4F 助溶剂提高 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 在空气中制备发光性能的机理,我们正在做进一步研究。

4 结 论

根据空气中制备 Eu 掺杂 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的发光性能,证实在 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中, Eu^{3+} 在空气中被还原成

Eu^{2+} 。研究发现,较高的煅烧温度、急冷和加入 NH_4F 助溶剂有利于 Eu^{2+} 的形成和稳定。在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 急冷条件下制备 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度比在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 炉冷条件下制备的提高了近 7 倍。当 NH_4F 的用量为 4% 时,在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 急冷条件下制备的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光强度是不含助溶剂的 5 倍。本研究对提高在空气中制备 Eu^{2+} 掺杂 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 荧光粉的发光性能,具有现实意义。

参 考 文 献

- 1 Peng Mingying, Pei Zhiwu, Hong Guangyan *et al.*. The reduction of Eu^{3+} in $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}$ prepared in air and the luminescence of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor[J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**(5): 1202~1205
- 2 Peng Mingying, Da Ning, Qiao Yanbo *et al.*. Investigations on valence-change behaviors of europium ions in Eu-doped aluminate and silicate phosphors[J]. *J. Rare Earths*, 2006, **24**(6): 749~753
- 3 Zhang Cuimiao, Yang Jun, Lin Cuikun *et al.*. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) in air condition [J]. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(7): 1673~1678
- 4 Liu Bitao, Wang Yuhua, Zhou Jun *et al.*. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ and the photoluminescence properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor[J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(5): 053102
- 5 Pei Zhiwu, Zeng Qinghua, Su Qiang. The application and a substitution defect model for $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reduction in non-reduction atmospheres in borates containing BO_4 anion groups[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, **61**(1): 9~12
- 6 Peng Mingying, Hong Guangyan. Reduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ [J]. *J. Lumin.*, 2007, **127**(2): 735~740
- 7 Liang Hongbin, Tao Ye, Chen Wenxuan *et al.*. The luminescent properties of lanthanide ions activated BaBPO_5 in VUV-Vis range[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**(6): 1071~1076
- 8 Pei Zhiwu, Su Qiang, Zhang Jiyu. The valence change from RE^{3+} to RE^{2+} ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$) in $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{RE}$ prepared in air and the spectral properties of RE^{2+} [J]. *J. Alloys Compd.*, 1993, **198**(1~2): 51~53
- 9 You Panli, Liu Lijuan, Yin Guangfu *et al.*. Enhanced the photoluminescent properties of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ prepared in air by alkali carbonate[J]. *J. Funct. Mater.*, 2010, **41**(11): 2014~2017
游潘丽, 刘丽娟, 尹光福 等. 利用碱金属碳酸盐提高空气中制备 $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能研究[J]. 功能材料, 2010, **41**(11): 2014~2017
- 10 Lin Yuanhua, Nan Cewen, Zhou Xisong *et al.*. Preparation and characterization of long afterglow $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -Based ($\text{M}:\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) photoluminescent phosphors[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **82**(3): 860~863
- 11 Aitasalo Tuomas, Hölsä Jorma, Laamanen Taneli *et al.*. Luminescence properties of Eu^{2+} doped dibarium magnesium disilicate, $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Ceram. Silik.*, 2005, **49**(1): 58~62
- 12 Aitasalo Tuomas, Hreniak Dariusz, Hölsä Jorma *et al.*. Persistent luminescence of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**: 110~112
- 13 He Dawei, Shi Yanning, Zhou Dan *et al.*. Photoluminescence properties of $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Re}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**: 158~161
- 14 Kenji Toda, Y. Kawakami. New silicate phosphors for a white LED [J]. *IEICE T. Electron.*, 2006, **E89C**(10): 1406~1412
- 15 Zhang Xinguo, Zhang Jilin, Wang Rui *et al.*. Photo-physical behaviors of efficient green phosphor $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ and its application in light-emitting diodes [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(5): 1368~1371
- 16 Akira Komeno, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda *et al.*. VUV properties of Eu-doped alkaline earth magnesium silicate [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, **408-412**: 871~874
- 17 Aitasalo Tuomas, Hölsä Jorma, Laamanen, Taneli *et al.*. Crystal structure of the monoclinic $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ persistent luminescence material [J]. *Z. Kristallogr. Suppl.*, 2006, **23**: 481~486
- 18 G. Blasse, W. L. Wanmaker, J. W. Tervrugt. Some new classes of efficient Eu^{2+} -activated phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**(6): 673
- 19 G. Blasse, W. L. Wanmaker, J. W. Tervrugt. Fluorescence of Eu^{2+} activated silicates [J]. *Philips. Res. Rep.*, 1968, **23**: 189~193
- 20 B. Liu, J. Barbier. Structures of the stuffed tridymite derivatives BaMSiO_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$) [J]. *J. Sol. Stat. Chem.*, 1993, **102**(1): 115~125
- 21 M. A. Zaitoun, D. M. Goken, L. S. Bailey *et al.*. Thermoanalysis and emission properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ in Eu^{3+} -doped xerogels [J]. *J. Phys. Chem., B*, 2000, **104**(2): 189~196

- 22 Z. Mao, D. Wang, Q. Lu *et al.*. Tunable single-doped single-host full-color-emitting $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}$ phosphor via valence state-controlled means[J]. *Chem. Commun.*, 2009, (3): 346~348
- 23 Shi Chunshan, Su Qiang, Liu Hongjian. Chemistry and Physics about Valence-Change Behaviors of Lanthanon[M]. Beijing: Science Press, 1994. 67~70
石春山, 苏 锵, 刘宏建. 变价稀土元素化学与物理[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 67~70
- 24 Pei Zhiwu, Zeng Qinghua, Su Qiang. A study on the mechanism of the abnormal reduction of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ in $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ prepared in air at high temperature[J]. *J. Solid State Chem.*, 1999, **145**(1): 212~215
- 25 Huang Yanlin, Jang Kiwan, Wang Xigang *et al.*. Optical properties of Eu^{2+} -doped strontium borate glasses containing F^- and Li^+ ions[J]. *J. Rare Earths*, 2008, **26**(4): 490~494
- 26 Lian Zhihong, Wang Jing, Lv Yuhua *et al.*. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses[J]. *J. Alloys Compd.*, 2007, **430**(1~2): 257~261
- 27 Liu Shimin, Zhao Gaoling, Ruan Wangle *et al.*. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses prepared in air [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(8): 2740~2742
- 28 Wang Chen, Peng Mingying, Jiang Nan *et al.*. Tuning the Eu luminescence in glass materials synthesized in air by adjusting glass compositions[J]. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(17): 3608~3611
- 29 Zhang Qiang, Qiao Yanbo, Qian Bin *et al.*. Luminescence properties of the Eu-doped porous glass and spontaneous reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} [J]. *J. Lumin.*, 2009, **129**(11): 1393~1397
- 30 Zhu Chaofeng, Yang Yunxia, Liang Xiaoluan *et al.*. Composition induced reducing effects on Eu Ions in borophosphate glasses[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(9): 2984~2986
- 31 Li Chenxia, Xu Shiqing, Ye Renguang *et al.*. Optical properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-K}_2\text{CO}_3$ glass-ceramic [J]. *Acta Optical Sinica*, 2010, **30**(4): 1084~1087
李晨霞, 徐时清, 叶仁广 等. $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂的微晶玻璃发光特性研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(4): 1084~1087
- 32 H. J. Lee, S. K. Hong, D. S. Jung *et al.*. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis from spray solution with polymeric precursors and ammonium fluoride flux[J]. *Mater. Lett.*, 2005, **59**(19-20): 2383~2387
- 33 Venkat Reddy P., Laxmi Kanth C., Prashanth Kumar V. *et al.*. Optical and thermoluminescence properties of $\text{R}_2\text{O-RF-B}_2\text{O}_3$ glass systems doped with MnO [J]. *J. Non-Cryst. Solid*, 2005, **351**(49-51): 3752
- 34 C. H. R. Jager, U. Haubenreisser. Accurate phase adjustment for multiple pulse NMR of solids[J]. *Phys. Chem. Glasses*, 1985, **26**: 152