

Sr 和 Ba 替代对 Eu 掺杂 $\text{Ca}_{2.955}\text{Si}_2\text{O}_7$ 的结构和发光特性的影响研究*

路芳 张兴华 卢遵铭[†] 徐学文 唐成春

(河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

(2011 年 11 月 11 日收到; 2011 年 12 月 12 日收到修改稿)

利用固相反应法制备了 Sr 和 Ba 替代的 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7: 0.045\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, x = 0.1-0.5$) 系列荧光粉, 利用较大离子半径的 Sr 和 Ba 元素替代 Eu 掺杂 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ 中的 Ca 元素, 研究 Sr 和 Ba 替代对样品结构和发光特性的影响. X 射线衍射测试结果表明, 少量 Sr 和 Ba 替代不会改变基质的晶体结构, 样品仍然为单斜晶系. 未替代前, $\text{Ca}_{2.955}\text{Si}_2\text{O}_7: 0.045\text{Eu}^{2+}$ 样品的发射峰在 574 nm 左右, 随着 Sr 含量的增加, 样品的发射峰发生蓝移; 而 Ba 含量在 $x = 0.1-0.4$ 时不会引起发射峰位置的移动, 但 $x = 0.5$ 样品的发射峰发生蓝移. 同等含量的 Sr 和 Ba 部分替代样品中的 Ca 元素, Ba 替代样品的光谱强度较强.

关键词: 固相反应法, 硅酸钙荧光粉, 光致发光, 蓝移

PACS: 42.70.-a, 81.30.Mh, 61.10.-i, 78.60.HK

1 引言

稀土硅酸盐发光材料具有良好的化学和热稳定性, 且光吸收能力强, 在照明、显示等方面具有广泛应用^[1]. 以 Si-O 四面体为亚结构单元的稀土掺杂硅酸盐体系荧光粉具有热、化学和辐射稳定性高、激发谱宽、发射容易通过微结构调制的特点, 是白光发光二极管 (white light emitting diodes, WLEDs) 的重要候选荧光材料^[2]. 同时, 稀土元素作为一种良好的激活剂, 其应用也使荧光粉的发光性能得到了明显的改善.

稀土离子的发光行为取决于占晶格的离子的本身性质, 周围环境只起到干扰作用. Eu^{2+} 在不同基质化合物中的红、绿、蓝光型跃迁已有相关的文献报道, 发射峰为 514 nm 的宽发射带是常见的 Eu^{2+} 绿色发光^[3]. 已经研究出了较为容易合成的 Eu^{2+} 作为发光中心的硅酸盐系列的荧光

粉^[4,5] (例如发红光的 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 以及发蓝光的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}$), 其中硅酸钙是研究较多的一种, 它具有优良的发光性能.

硅酸钙具有多种化学配比和丰富的晶体结构, 如研究比较多的 CaSiO_3 , Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $A_2\text{DSi}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; D = \text{Mg}, \text{Zn}$), 以及 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. 目前已经对 CaSiO_3 , Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $A_2\text{DSi}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; D = \text{Mg}, \text{Zn}$) 进行了大量的研究. 如 Cui 等^[6] 研究了 Sr 和 Ba 完全替代的 $\text{CaSiO}_3: \text{Eu}^{2+}$, 制得了 Eu^{2+} 掺杂浓度分别为 0.05, 0.05, 0.07 的 $\text{CaSiO}_3: \text{Eu}^{2+}$, $\text{SrSiO}_3: \text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{BaSiO}_3: \text{Eu}^{2+}$ 的玻璃陶瓷样品, 这三种样品分别发射蓝光、绿光和黄光. 这种玻璃陶瓷材料克服了以往嵌入式有机树脂发光二极管光散射、隔热性能差等缺陷. Park 等^[7] 研究了 Sr 替代的 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$, 当 Eu^{2+} 的掺杂浓度为 0.2, Sr^{2+} 的替代浓度为 0.2 时制得了发射高强度绿光 (520 nm) 的 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 样品. 杨志平

* 国家自然科学基金 (批准号: 51172060) 和河北省自然科学基金 (批准号: E2011202012, E2010000084) 资助的课题.

[†] E-mail: luzunming@hebut.edu.cn

和刘玉峰^[8]在2006年制得了性能良好并且适于近紫外激发的白光LED用绿光荧光粉材料 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$. 碱土金属硅酸盐 $\text{A}_2\text{DSi}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; D = \text{Mg}, \text{Zn}$)属于黄长石结构,但是其晶体结构存在很大差别,不同的晶体结构使得它们的发光特性也各不相同.关于 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 的发光也有相关报道, Qian等^[9]制备出了发红光的 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 样品, Park等^[10]研制出了发绿光的 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 样品. $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (它本身是不发光的,需要掺入 Eu^{2+})基质在250—450 nm之间几乎不吸收光^[10],发光是由发光中心 Eu^{2+} 的激发态 $4f^65d^1$ 到基态 $4f^7$ 的跃迁所致^[11].目前虽然已经报道了一些关于 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 的结构和光谱特性,但是Sr和Ba替代对 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 的结构和发光特性的影响,目前还未见相关报道.在本文中,我们利用固相反应法制备了 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7:0.045\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, x = 0.1-0.5$)系列荧光粉,研究了Sr和Ba替代对 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7:0.045\text{Eu}^{2+}$ 结构和发光特性的影响.

2 实验

采用高温固相法制备了 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{Sr}_x\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ 两个系列样品.合成原料为 SrCO_3 (纯度为99%), CaCO_3 (纯度为99%), BaCO_3 (纯度为99%), SiO_2 (纯度为99%), Eu_2O_3 (纯度为99.9%).样品充分研磨后在1100 °C的GSL1400X真空管式高温炉中对样品进行预烧结,将预烧结后的样品再次进行研磨,研磨好的样品采用769YP-24B粉末压片机进行压片(直径 $\Phi = 10$ mm).将压好片的样品在1400 °C下进行二次烧结,烧结时通入氩气和氢气的混合气体(90%Ar + 10%H₂).

利用X射线衍射仪(XRD, Rigaku, D/MAX-2500)测量了样品的晶体结构,利用荧光光谱仪(Hitachi, F-7000)测量了样品的激发光谱和发射光谱.

3 结果和讨论

$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 基质为单斜晶系,所属空间群为 $P21/a$,晶格常数为 $a = 1.0557$ nm, $b =$

0.8885 nm, $c = 0.7858$ nm^[9].图1和图2分别是 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{Sr}_x\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.5$), $\text{Ca}_{2.955-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)两个系列样品的XRD图.从图1可以看出,Sr含量的变化没有改变主要衍射峰的位置,这说明基质晶格仍属于单斜晶系,但一些次要衍射峰的位置仍有差异,这说明较高含量的Sr替代对晶格结构有微小影响.由图2可知,样品均为单斜晶体结构,当 $x \leq 0.4$ 时,样品没有出现杂质峰,当 $x = 0.5$ 时,样品出现了杂质峰,在图中用*号标出.这个杂质峰对应的物相为 $\text{Ba}_{1.3}\text{Ca}_{0.7}\text{SiO}_4$,此物相的存在可能是因为烧结之前研磨不够充分所致.

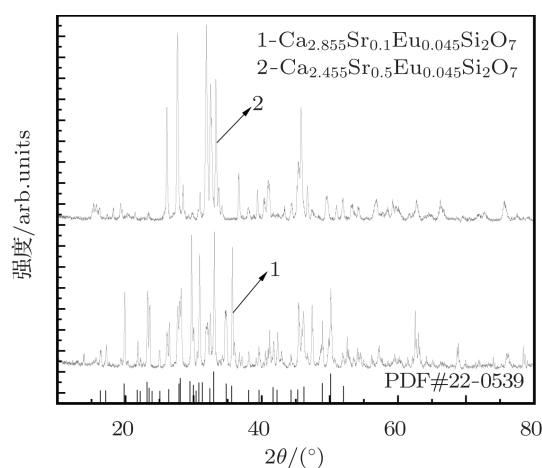


图1 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{Sr}_x\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.5$)的XRD图

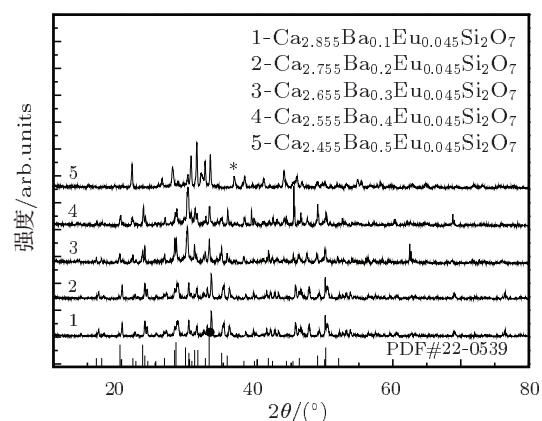


图2 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)的XRD图

图3和图4分别是Sr含量为0.1和0.5时 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{Sr}_x\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ 样品的激发光谱和发射光谱,激发带在280—530 nm之间.当 $x = 0.1$ 时,不同激发波长的发射峰值都在570 nm附近;当 $x = 0.5$ 时,不同激发波长的发射峰值都在525 nm附

近. 随着 Sr 含量的增加, 发射峰发生蓝移, 这是因为 Sr^{2+} 的离子半径比 Ca^{2+} 的离子半径大, Sr 的掺入使得晶格膨胀, 而样品的发光是由发光中心 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1$ 到 $4f^7$ 状态跃迁所致, 而 Eu^{2+} 的 $5d$ 状态处在外层, 受外部环境的影响较大, 其 $5d$ 能级劈裂成两种状态, 分别拥有不同能量, 随着 Sr 含量的增大, 晶格膨胀, 晶场作用使 Eu^{2+} 的 $5d$ 能级的劈裂程度加大, 从而导致发射峰蓝移 [12].

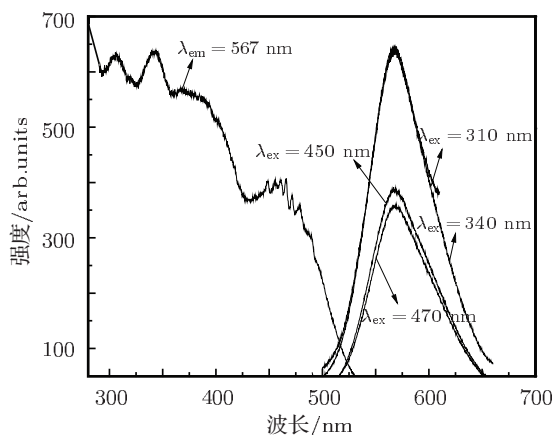


图 3 $\text{Ca}_{2.855}\text{Sr}_{0.1}\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ 样品的激发和发射光谱图

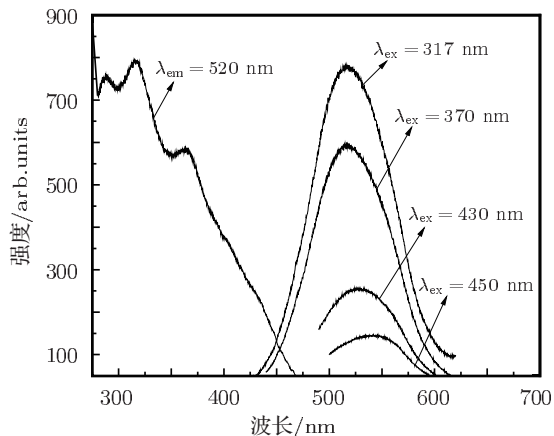


图 4 $\text{Ca}_{2.455}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ 样品的激发和发射光谱图

图 5 是 $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ 时 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ 样品的激发光谱图, 激发范围为 250—500 nm, 这说明替代后的样品在近紫外区域能够得到很好的激发 [10]. 当 $x = 0.1—0.4$ 时, 样品在 310 nm 和 350 nm 处有两个明显的激发峰; 当 $x = 0.5$ 时, 样品只有一个明显的激发峰, 并且峰位发生蓝移, 这是由于随着 Ba 浓度的增加, Eu^{2+} 的 $5d$ 能级劈裂变得显著, 从而使吸收激发光的波长变小 [12].

图 6 是 $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ 时 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ 样品在 450 nm 激发下的发射光谱图. 从图中可以看出, 当 $x = 0.1—0.4$ 时, 样品的发射峰值均在 570 nm 处; 而当 $x = 0.5$ 时, 发射峰值移动至 540 nm 左右. 这一变化的原因是由于 Ba 含量较低时 ($x \leq 0.4$), 晶体场变化微小, Eu^{2+} 的 $5d$ 能级劈裂也很小; 当 $x \geq 0.4$ 时, 随着 Ba 含量的增加, Eu^{2+} 周围晶体场的变化开始明显, 晶格膨胀, Eu^{2+} 的晶体场发生劈裂 [2,12], 从而使 Eu^{2+} 的 $5d$ 能级劈裂加大, 最终导致发射峰发生蓝移 [12,13]. 同时由于 Ba 的电负性比 Ca 的电负性小, 当 $x \geq 0.4$ 时, 正负离子电负性差距增加到使得基质晶格共价性明显减弱, 这也是发射峰蓝移的重要原因 [6]. 从图 6 还可以看到, 随着 Ba 含量的增加发光强度有所下降, 这是由于随着替代浓度的增加晶格中陷阱浓度和陷阱能级深度都有所下降, 从而导致发光强度减弱 [14].

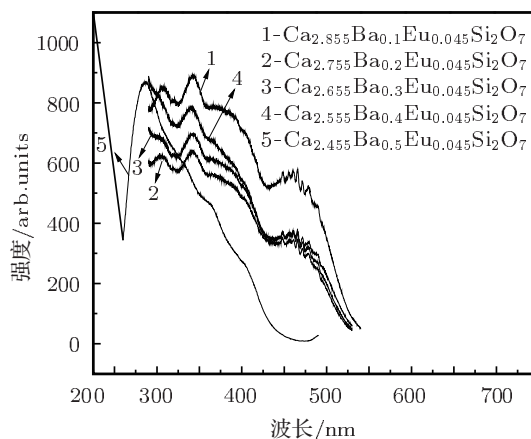


图 5 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的激发光谱图

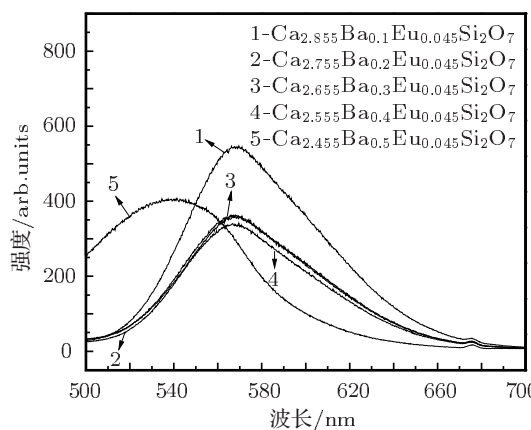


图 6 $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ 时 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的发射光谱图

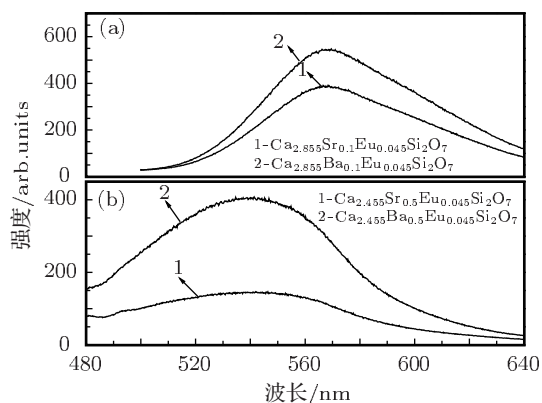


图7 $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ 时 Sr 和 Ba 替代量分别为 0.1 和 0.5 时样品的发射光谱图

图7是 $\text{Ca}_{2.855}\text{Sr}_{0.1}\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{2.855}\text{Ba}_{0.1}\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ 以及 $\text{Ca}_{2.855}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{2.855}\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.045}\text{Si}_2\text{O}_7$ 两组样品在 450 nm 激发光下的发射光谱对比图. 从图中可看出, 用同等含量的 Sr 和 Ba 部分替代样品中的 Ca 元素, Ba 替代所形成的光谱强度较强, 这个现象可由电子和声子之间的相互作用理论解释^[15]. Ba^{2+} 半径比 Sr^{2+}

半径大, 两种离子以相同含量分别替代 Ca^{2+} 时, 晶体中所形成的电子 - 声子系统有差异, 由于电子 - 声子系统与发光中心 Eu^{2+} 之间存在相互作用^[16], 致使 Eu^{2+} 的相同能级之间的电子跃迁数量出现差异, Ba 替代的电子跃迁数量大于 Sr 替代的电子跃迁数量, 从而 Ba 替代的发光强度较强.

4 结论

采用固相反应法制备了 Sr 和 Ba 替代的 $\text{Ca}_{2.955-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7: 0.045\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, x = 0.1-0.5$) 系列荧光粉. XRD 结果表明, 少量的 Sr 和 Ba 替代, 对基质 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 的晶体结构基本没有影响, 样品仍为单斜晶系; 随着 Sr 替代量的增加, 样品的发射峰发生蓝移, 发射峰值所对应的强度值减弱; 随着 Ba 替代量的增加, 发射强度减弱, 当 $x = 0.5$ 时样品的发射峰蓝移. 用同等含量的 Sr 和 Ba 部分替代样品中的 Ca 元素, Ba 替代样品的发射光谱强度较强.

- [1] Zhang H X, Buddhudu S, Kam C H, Zhou Y, Lam Y L, Wong K S, Ooi B L, Ng S L, Que W X 2001 *Mater. Chem. Phys.* **68** 31
- [2] Bachmann V, Ronda C, Oeckler O, Schnick W, Meijerink A 2009 *Chem. Mater.* **21** 316
- [3] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, Park H L 2005 *Solid State Commun.* **133** 187
- [4] Jang H S, Jeon D Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 041906
- [5] Park J K, Cho K J, Yeon J H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 043511
- [6] Cui Z G, Jia G H, Deng D G, Hua Y J, Zhao S L, Huang L H, Wang H P, Ma H P, Xu S Q 2012 *J. Lumin.* **132** 153
- [7] Park W J, Song Y H, Yoon D H 2010 *Mater. Sci. Eng. B* **173** 76
- [8] Yang Z P, Liu Y F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4946 (in Chinese) [杨志平, 刘玉峰 2006 物理学报 **55** 4946]
- [9] Qian F J, Fu R L, Agathopoulos S, Gu X G, Song X F 2012 *J. Lumin.* **132** 71
- [10] Park W J, Jung M K, Kang S M, Masaki T, Yoon D H 2008 *J. Phys. Chem. Sol.* **69** 1505
- [11] Jiang L, Chang C, Mao D 2003 *J. Alloys Compds.* **360** 193
- [12] Wu H Y, Wang Y H, Hu Y H, Chen X H 2010 *J. Guangdong Univ. Technol.* **27** 20 (in Chinese) [吴浩怡, 王银海, 胡义华, 陈雪花 2010 广东工业大学学报 **27** 20]
- [13] Xie W, Wang Y H, Hu Y H, Wu H Y, Deng L Y, Liao F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1148 [谢伟, 王银海, 胡义华, 吴浩怡, 邓柳咏, 廖峰 2010 物理学报 **59** 1148]
- [14] Xu S Y, Zhang X S, Zhou Y L, Xi Q, Li L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 037804
- [15] Kim J S, Park Y H, Kim S M, Choi J C, Park H L 2005 *Solid State Commun.* **133** 445
- [16] Mikhailik V B, Kraus H, Wahl D 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205110

The influences of Sr or Ba substitution on the structure and luminescence properties for $\text{Ca}_{2.955}\text{Si}_2\text{O}_7: 0.045\text{Eu}^{2+}$ phosphor*

Lu Fang Zhang Xing-Hua Lu Zun-Ming[†] Xu Xue-Wen Tang Cheng-Chun

(School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(Received 11 November 2011; revised manuscript received 12 December 2011)

Abstract

A series of $\text{Ca}_{2.955-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7: 0.045\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, x = 0.1-0.5$) phosphors is prepared by solid-state reaction method. The influences of Sr or Ba with larger radius substitution on the structure and luminescence properties for $\text{Ca}_{2.955}\text{Si}_2\text{O}_7: 0.045\text{Eu}^{2+}$ phosphor are investigated. The XRD results show that a small quantity of Sr or Ba substitution of Ca does not change the structure of $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ host which has a monoclinic crystal structure. Before the substitution, the emission peak is at about 574 nm. If the Ca^{2+} ions are substituted by Sr^{2+} or Ba^{2+} ions, the emission peak is blue shifted when the Sr or Ba concentration is 0.5. In addition, for the same doping contents of Sr and Ba, the Ba doped phosphors have stronger emission intensity.

Keywords: calcium silicate phosphor, solid-state reaction method, photoluminescence, blue shift

PACS: 42.70.-a, 81.30.Mh, 61.10.-i, 78.60.HK

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51172060) and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. E2011202012, E2010000084).

[†] E-mail: luzunming@hebut.edu.cn