

# Eu<sup>2+</sup> 激活的 Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> 绿色荧光粉的制备和 发光特性研究\*

杨志平<sup>1)</sup> 刘玉峰<sup>1)†</sup>

1) 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

2) 河北省保定市第一中学, 保定 071002)

(2006 年 1 月 23 日收到, 2006 年 3 月 24 日收到修改稿)

研究了 Eu<sup>2+</sup> 激活的绿色发光材料 Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> 的制备条件和发光性质. Eu<sup>2+</sup> 中心形成主峰值为 501 nm 和次峰值为 570 nm 的特征宽带, 两峰值叠加形成发射峰值为 502 nm 的绿色发射光谱带. 利用这些光谱结果和 Van Uitert 经验公式, 确认 Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> 中存在两种性质有差异的 Eu<sup>2+</sup> 发光中心, 它们分别占据基质中八配位的 Ca<sup>2+</sup>( I ) 格位和四配位的 Ca<sup>2+</sup>( II ) 格位. 其激发光谱分布在 250—450 nm 的波长范围, 峰值位于 375 nm 处, 可以被 InGaN 管芯产生的 350—410 nm 辐射有效激发.

关键词: 发光, 荧光粉, 绿色荧光粉, Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, Eu<sup>2+</sup>

PACC: 7855

## 1. 引 言

自从日本日亚公司开发出蓝光发光二极管(LED)以来, 半导体固态照明技术得到飞速发展. 白光 LED 除克服传统白炽灯和荧光灯存在的耗电多、易碎及弃物汞污染等缺点外, 还具有环保、体积小、寿命长、反应速度快等优点, 因而具有广泛的应用前景. 目前, 获得白光 LED 的成熟方法是采用蓝光管芯抽运 YAG:Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉, 利用透镜原理将互补的黄光和蓝光混合以得到白光. 但这种类型的白光 LED 的发光颜色受输入电流和荧光粉涂层厚度的影响很大, 且 YAG:Ce<sup>3+</sup> 的发光强度随环境温度的升高而降低<sup>[1]</sup>. 为解决上述问题, 国际上开始尝试采用近紫外—紫(350—410 nm) 辐射的 InGaN 管芯激发三基色荧光粉以实现白光 LED. 该方法是将若干种荧光粉涂在产生近紫外—紫辐射的 LED 管芯上, 管芯激发荧光粉形成红、绿、蓝发射, 三色光相叠加得到白光. 由于人眼对 350—410 nm 波段不敏感, 这类白光 LED 的颜色只由荧光粉决定. 目前存在的问题是现有的光致发光荧光粉一般都不

适合 350—410 nm 波段的激发.

硅酸盐基质材料容易获得近紫外—蓝光范围的高效激发, 又具有发光亮度高和化学稳定性好的优点<sup>[2]</sup>, 因而在探索白光 LED 荧光粉方面引起了人们的高度关注<sup>[1-7]</sup>. 尤其是在原来不被注意的 M<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> (M = Ca, Sr, Ba) 中, Park 等在 2004 年得到了可以被 470 nm 激发的高亮度黄色发光荧光粉 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup><sup>[11]</sup>, 在 2005 年又得到了 Ba<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉<sup>[6]</sup>, 然而 Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> 至今未见报道.

本工作对 Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的合成条件和发光性质进行了研究, 并确定了 Eu<sup>2+</sup> 在 Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> 晶体中所占据的晶体学格位.

## 2. 实 验

实验所用材料为 CaCO<sub>3</sub>(A. R.), SiO<sub>2</sub>(A. R.), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%) 按所设计的化学计量比, 称取以上材料, 研磨均匀置于坩埚内. 利用高温固相反应, 在还原气氛中于不同温度下烧结 2h, 得到不同 Eu<sup>2+</sup> 含量的 Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> 系列样品.

采用美国 XRD6000 型衍射仪(辐射源为 Cu 靶

\* 河北省科学技术发展基金(批准号 51215103b)资助的课题.

† E-mail: liuyufeng4@sohu.com

$K\alpha$  40 kV, 40 mA,  $\lambda = 0.15406$  nm, 扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ , 步长  $0.02^\circ$ , 扫描范围  $10\text{--}80^\circ$ ) 测定样品的粉末衍射图. 北京师范大学光电仪器厂 L-88C 型亮度计测量样品的亮度. 采用日本岛津 RF-540 荧光分光光度计测量材料的激发光谱(激发源为 150 W 汞灯, 分辨率为  $0.1$  nm), 美国 SPEX-1404 双光栅光谱仪测量发射光谱(分辨率为  $0.01$  nm).

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 温度对 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ 晶格结构的影响

图 1 给出了不同灼烧温度下制备的样品的 XRD 图. 通过与标准粉末衍射卡片对比, 发现在不同的灼烧温度下所得到的样品纯度不同. 低于  $1100^\circ\text{C}$  时, 生成物以  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  的混和相形式存在, 没有合成  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ . 当灼烧温度升高到  $1200^\circ\text{C}$  时, 开始合成  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , 但仍有大量的  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  杂相存在. 在  $1300^\circ\text{C}\text{--}1400^\circ\text{C}$  的温度范围内,  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  的杂相消失, 所得样品的 XRD 衍射峰数据与 JCPDS 42-0551 卡片数据一致, 说明制得的样品为纯相的  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  晶体. 但温度超过  $1500^\circ\text{C}$  时, 所得样品收缩结块, 呈现过烧现象.

$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  属于四方晶系, 具有  $P$  空间群结构, 晶格常数  $a = 1.223$  nm,  $b = 0.7034$  nm,  $c = 2.496$  nm. 少量的  $\text{Eu}^{2+}$  离子的加入并没有改变  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  的晶体结构.

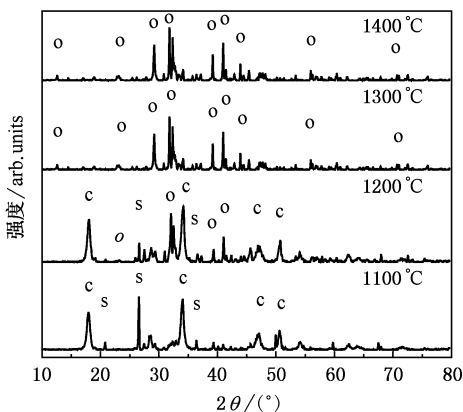


图 1 不同温度下样品  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  的 XRD 图(s 表示  $\text{SiO}_2$ , c 表示  $\text{CaO}$ , o 为  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ )

图 2 给出了样品的发光强度随灼烧温度的变化情况. 由图可见, 样品的发光强度首先随灼烧温度

的升高而增加, 在  $1300^\circ\text{C}\text{--}1400^\circ\text{C}$  的温度范围内, 亮度达到最大. 继续升高温度, 亮度明显降低. 这与上述对灼烧温度影响  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  晶相生成的分析相一致. 温度太低, 得到的样品基质主要是  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  离子不能形成有效的发光. 随着温度的升高, 基质中  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  晶相的比例增多, 发光亮度提高. 温度合适时, 样品的基质全部由纯相的  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  晶体构成,  $\text{Eu}^{2+}$  充分进入晶格而形成有效的发光中心, 亮度达到最大. 当温度继续升高, 过烧导致构成  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  晶体的成分元素失配, 基质的晶体质量变差, 样品的亮度急剧下降. 由此得出, 合成  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的最佳灼烧温度范围为  $1300^\circ\text{C}\text{--}1400^\circ\text{C}$ .

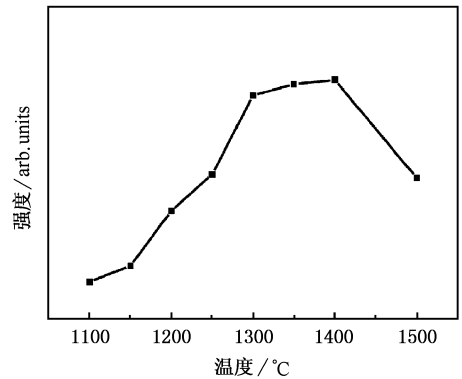


图 2 发光强度随温度的变化关系

#### 3.2. $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱和激发光谱

图 3 是用  $375$  nm 激发的  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  样品的发射光谱, 光谱为峰值位于  $502$  nm 的不对称的宽带发射. 带谱表明  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  的发光起源于  $\text{Eu}^{2+}$  中心的  $4f5d\text{--}1S_{7/2}$  特征跃迁. 通常情况下,  $\text{Eu}^{2+}$  中心的  $4f5d\text{--}1S_{7/2}$  的特征辐射表现为对称的高斯分布. 因此,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  发射光谱的不对称, 可能是  $\text{Eu}^{2+}$  进入晶格后形成了两种类型的发光中心, 产生峰值不同的两个发射谱带并叠加的结果. 经过对发射光谱的分峰拟合, 得到峰值波长为  $501$  nm 的主发射带和峰值波长为  $570$  nm 的次发射带.

图 4 是分别监测  $501$  nm 和  $570$  nm 所得到的  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  的激发光谱. 比较两条曲线, 均分布在  $250\text{--}450$  nm 的波长范围内, 峰值位于  $375$  nm 处, 二者在短波方向基本重合, 但  $570$  nm 所对应的曲线比  $501$  nm 所对应的曲线往长波方向有更多的延伸. 这进一步证明  $501$  nm 和  $570$  nm 应该分别来自两个不

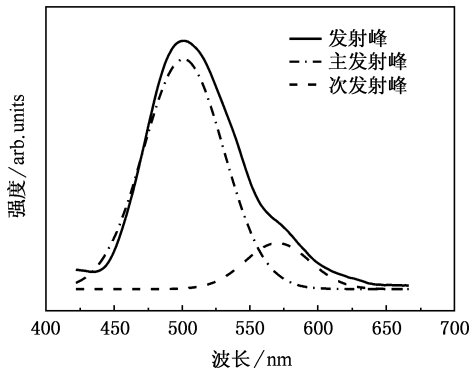


图3  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:0.005\text{Eu}^{2+}$  的发射谱( $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$ )及双 Gauss 曲线拟合

同的  $\text{Eu}^{2+}$  发光中心. 由于对应于  $570 \text{ nm}$  发射的  $\text{Eu}^{2+}$  中心所处的晶场强度较大, 使得  $5d$  带边的能量位置较低, 从而较低的能量即可使该类型的  $\text{Eu}^{2+}$  中心激发, 反映为对应的激发光谱曲线向长波方向延伸.

$\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉在近紫外线到紫光波段有很强的激发, 非常适合用于近紫外—紫发射( $350\text{—}410 \text{ nm}$ )的  $\text{InGaN}$  管芯激发的白光 LED.

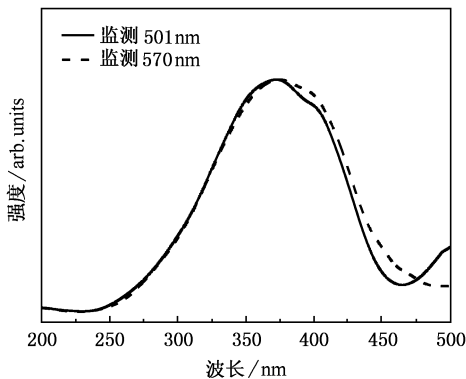


图4 样品  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:0.005\text{Eu}^{2+}$  的激发光谱(分别监测  $501 \text{ nm}$  和  $570 \text{ nm}$ )

### 3.3. $\text{Eu}^{2+}$ 浓度对 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度的影响

荧光粉的发光强度主要取决于掺入稀土离子的含量, 即发光中心的多少. 因此,  $\text{Eu}^{2+}$  浓度是影响绿色荧光粉  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  发光强度的主要因素. 图 5 为  $1400^\circ\text{C}$  时, 所得样品  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  的发光强度随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的变化. 可以看出, 相同的灼烧条件下,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  的发光强度首先随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度的增加而迅速提高, 原因是发光中心的数量在增多, 亮度增

加, 在  $\text{Eu}^{2+}$  摩尔比为  $0.005$  时, 样品的发光强度达到最大值.  $\text{Eu}^{2+}$  浓度继续增加, 样品的发光强度开始降低, 出现浓度猝灭现象, 原因可能是所谓的激活剂饱和和效应<sup>[8]</sup>. 当激活剂  $\text{Eu}^{2+}$  的摩尔浓度增加到一定程度时,  $\text{Eu}^{2+}$  位置相互靠近, 处于激发态的激活剂离子间发生相互作用, 从而增加了新的能量损耗机理<sup>[9]</sup>.  $\text{Eu}^{2+}$  浓度变化, 光谱峰值未见明显移动, 说明浓度猝灭与两个发光中心都有关.

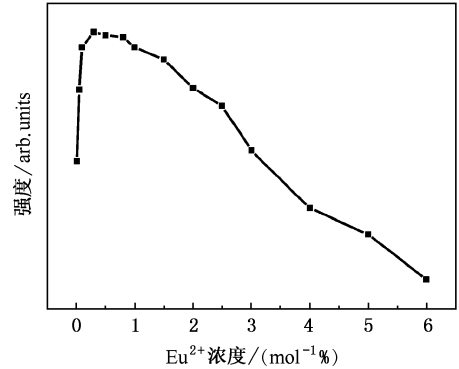


图5  $\text{Eu}^{2+}$  浓度对发光强度的影响( $1400^\circ\text{C}$ )

### 3.4. $\text{Eu}^{2+}$ 在 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ 中所占晶体学格位的探讨

在  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  晶格中, 存在两种  $\text{Ca}^{2+}$  离子的格位, 即八配位的  $\text{Ca}^{2+}(\text{I})$  和四配位的  $\text{Ca}^{2+}(\text{II})$ , 并且  $\text{Ca}^{2+}(\text{I})$  格位的数量多于  $\text{Ca}^{2+}(\text{II})$  格位<sup>[10,11]</sup>. 可以推测, 当  $\text{Eu}^{2+}$  替位  $\text{Ca}^{2+}$  时, 也相应形成两种格位环境,  $501 \text{ nm}$  和  $570 \text{ nm}$  的发射应是处于两个不同格位上的  $\text{Eu}^{2+}(\text{I})$  和  $\text{Eu}^{2+}(\text{II})$  的  $4f5d\text{—}1S_{7/2}$  跃迁产生的. 两个发射带发光强度的不同, 可能是因为形成的两种发光中心的数量不同.

Van Uiter<sup>[12]</sup>研究了  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  在硫化物、氧化物、卤化物及铝酸盐体系中, 其  $5d$  激发态带边位置(或  $4f5d\text{—}1S_{7/2}$  发射高能峰位置)与配位数的关系, 并给出经验公式

$$E = Q[1 - (V/4)^{1/V} \times 10^{-(n \cdot e_a \cdot r)^8}] \text{ [cm}^{-1}\text{)],}$$

式中  $E$  为  $5d$  激发态低能带边位置( $\text{cm}^{-1}$ ), 或  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f5d\text{—}1S_{7/2}$  发射峰位置;  $Q$  为自由离子的低  $d$  带边的能量位置,  $V$  是激活剂离子的化合价,  $n$  为配位数,  $e_a$  是形成阴离子的配位原子(团)的电子亲和能( $\text{eV}$ ),  $r$  是被激活剂离子所取代的阳离子半径( $\text{nm}$ ).

对于  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ ,  $Q = 34000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V = 2$ .  $e_a$  的确定比较复杂, Van Uiter<sup>[12]</sup>指出<sup>[12]</sup>, 当存在不同的配位离子时, 电子亲和能按数值较小的计算. 对简

单化合物氧的  $e_a = 1.17\text{eV}$ , 在铝酸盐  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{GaAlO}_3$  中,  $e_a$  为  $1.60\text{eV}$ , 对中心原子电荷更高的氧阴离子基团(如  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{WO}_4^{2-}$ )来说,  $e_a$  更高, 而且随中心原子电荷增加而增加. 这里, 由于  $\text{SiO}_4^{4-}$  中的中心原子 Si 所带电荷比铝酸盐中的 Al 更高而取  $e_a$  值为  $2.55\text{eV}$ <sup>[12,13]</sup>. 在  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  中, 四配位的  $\text{Ca}^{2+}$  离子半径为  $0.094\text{nm}$ , 八配位的  $\text{Ca}^{2+}$  离子半径为  $0.112\text{nm}$ . 将以上取值代入公式, 计算结果如表 1 所示.

表 1  $\text{Eu}^{2+}$  占据  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  基质中不同格位的低 d 带边的能量位置

$n$	$e_a/\text{eV}$	$r/\text{nm}$	$E/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{emi}}/\text{nm}$ (计算)	$\lambda_{\text{emi}}/\text{nm}$ (观察)
4	2.55	0.094	15756	634	570
8	2.55	0.112	21544	464	501

计算所得理论值与实验观察值存在很大差异, 原因可能是由于  $\text{Eu}^{2+}$  的离子半径( $0.125\text{nm}$ )比  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径( $0.112\text{nm}$ )大, 导致晶格畸变, 使  $\text{Eu}^{2+}$  受晶体场影响很大. 比较理论计算值与实验观察值的对应关系, 可以推断峰值为  $501\text{nm}$  的发射带来源于处于八配位多面体的  $\text{Eu}^{2+}$ ( I )中心, 而峰值为  $570\text{nm}$  的次发射带与处于四配位的  $\text{Eu}^{2+}$ ( II )中心有关.

由结构化学可知, 在保证正、负离子接触的条件

下, 正离子应与尽可能多的负离子配位, 正离子将根据与负离子的半径比来选择配位多面体形式<sup>[14]</sup>: 当  $r^+/r^- = 0.225-0.414$  时, 正离子一般优先选择四面体配位, 配数为  $n = 4$ ; 当  $r^+/r^- = 0.414-0.732$  时, 正离子优先选择八面体配位, 配数为  $n = 6$ ; 当  $r^+/r^- > 0.732$  时, 一般选择配位数为 8 的多面体配位(如立方体配位, 配数为  $n = 8$ ). 对于  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $r_{\text{Eu}^{2+}}/r_{\text{O}^{2-}} > 0.732$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  应优先占据多面体八配位格位,  $\text{Eu}^{2+}$ ( I )中心更容易形成. 这与实验得出的主发射峰为  $501\text{nm}$  的结果相符合.

## 4. 结 论

综上所述,  $\text{Eu}^{2+}$  激活的  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  荧光粉在  $1300^\circ\text{C}-1400^\circ\text{C}$  的合成温度范围内,  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度在  $0.005\text{mol}^{-1}$  时, 样品的发光强度最大. 样品的发射光谱中, 位于  $501\text{nm}$ ,  $570\text{nm}$  处的发射是来自  $\text{Eu}^{2+}$  替位  $\text{Ca}^{2+}$ ( I )格位和  $\text{Ca}^{2+}$ ( II )格位而形成的两类中心的  $5d \rightarrow 4f$  跃迁发光. 该荧光粉在  $350-410\text{nm}$  范围内有很强的激发, 可利用该荧光粉和具有  $375\text{nm}$  的紫外光发射的 InGaN 管芯制成 LED.  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  是一种性能良好的适于近紫外激发的白光 LED 用绿光荧光粉材料.

[1] Park J K, Kim C H, Park S H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1647  
 [2] Yin M, Lou L R, Zhang W P et al 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1207 (in Chinese) [尹 民、楼立人、张慰萍等 1998 物理学报 **47** 1207]  
 [3] Park J K, Choi K J, Kim C H et al 2004 *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** H15  
 [4] Park J K, Lim M A, Kim C H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 683  
 [5] Lim M A, Park J K, Kim C H 2003 *J. Mater. Sci. Lett.* **22** 1351  
 [6] Park J K, Lim M A, Choi K J 2005 *J. Mater. Sci.* **40** 2069  
 [7] Sun X Y, Zhang J H, Zhang X et al 2005 *Chin. J. Lumin.* **26** 404 (in Chinese) [孙晓园、张家骅、张 霞等, 2005 发光学报 **26** 404]

[8] Kottaisamy M, Jagannathan R 1995 *J. Electrochem. Soc.* **142** 3205  
 [9] Yang Z P, Guo Z, Zhu S C et al 2004 *Spectrosc. Spec. Anal.* **24** 1506  
 [10] Dent Glasser L S, Glasser F P 1965 *Acta Cryst.* **18** 453  
 [11] Dent Glasser L S 1965 *Acta Cryst.* **18** 455  
 [12] Van Uitert L G 1984 *J. Lumin.* **29** 1  
 [13] Xu W L, Liu X R 1993 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **11** 116 (in Chinese) [许武亮、刘行仁 1993 中国稀土学报 **11** 116]  
 [14] Li Z H, Li Q, Wang Y et al 1987 *Struc. Chem.* (Beijing: Beijing Normal University Press) 299 (in Chinese) [李宗和、李 奇、王艳等编 1987 结构化学(北京:北京师范大学出版社) 299]

# Preparation and luminescence characteristics of $\text{Eu}^{2+}$ activated $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ green-emitting phosphor<sup>\*</sup>

Yang Zhi-Ping<sup>1)</sup> Liu Yu-Feng<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> College of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

<sup>2)</sup> No. 1 High School of Baoding City Hebei Province, Baoding 071002, China)

(Received 23 January 2006; revised manuscript received 24 March 2006)

## Abstract

The preparation and the luminescent properties of green-emitting phosphor  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  have been studied. The broad green emission band with the peak located at 502 nm which consists of a main and a subsidiary emission peak at 501 nm and 570 nm, respectively, originate from the centers of  $\text{Eu}^{2+}$  ions. There are two different  $\text{Eu}^{2+}$  emitting centers in  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ , which has been confirmed by the experiment results and empirical formula of Van Uitert, and the  $\text{Eu}^{2+}$  ions occupy  $\text{Ca}^{2+}$  sites with coordination number 8 and 4 in this phase. The excitation spectra extend from 250 nm to 450 nm and the excitation peak positions are located around 375 nm. The phosphor can be excited effectively by InGaN chip emitting in the range of 350—410 nm.

**Keywords** : luminescence, phosphor, green phosphor,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Eu}^{2+}$

**PACC** : 7855

<sup>\*</sup> Project supported by the Technology and Development Foundation of Hebei province, China (Grant No. 51215103b).

<sup>†</sup> E-mail: liuyufeng4@sohu.com