第7卷 第2期 2013年6月

文章编号:1673-9981(2013)02-0091-06

M₂Al₂SiO₇:Eu²⁺(M=Ca,Sr)荧光粉的合成和 发光性质的研究*

张秋红,倪海勇,王灵利,黄莉丽

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)稀有金属研究所,广东 广州 510650

摘 要:采用传统的高温固相法合成了一系列 M_2 Al_2 SiO_7 : Eu^{2+} (M = Ca, Sr)荧光粉,并系统地研究了其 结构、漫反射光谱、激发光谱、发射光谱及浓度猝灭和温度猝灭特性.研究结果表明, M_2 Al_2 SiO_7 : Eu^{2+} (M = Ca, Sr)的激发光谱均在 250~300 nm 和 350~450 nm 范围内具有两个宽的吸收带,与近紫外 LED 芯片发出的紫外光相匹配. Ca_2 Al_2 SiO_7 : Eu^{2+} 和 Sr_2 Al_2 SiO_7 : Eu^{2+} 荧光粉的发射峰分别为位于约 536 nm 黄绿光和 487 nm 处的蓝绿光,它们的发射峰归属于 Eu^{2+} 的 $5d \cdot 4f$ 跃迁发射. Eu^{2+} 在 M_2 Al_2 SiO_7 (M =Ca, Sr)中的最佳掺杂浓度均为 $x = 0.005. Ca_2$ Al_2 SiO_7 : Eu^{2+} 和 Sr_2 Al_2 SiO_7 : Eu^{2+} 荧光粉在 375 K 时的发 光强度分别为室温时的 69%和 68%.

关键词: Eu²⁺; Ca₂ Al₂ SiO₇; Sr₂ Al₂ SiO₇; 荧光粉; 发光性质 中图分类号: O482. 31 文献标识码: A

与传统的照明光源相比,白光 LED 具有效率 高、节能、寿命长及无污染等优点,被认为是 21 世纪 的新一代照明光源^[1].目前,荧光转换型白光 LED 主要有两种实现方案:一种是用蓝光 LED+黄色荧 光材料(或+绿色+红色荧光粉)混合得到白光,另 一种是用近紫外 LED 激发红绿蓝三基色荧光粉得 到白光^[2-3].采用近紫外光 LED 激发三基色荧光粉 实现白光 LED 已成为目前国际上该领域研发的热点 之一.由于视觉对近紫外光的不敏感性,这类白光 LED 的颜色只取决于荧光粉,因此,颜色稳定、色彩还 原性好和显色指数高是白光 LED 照明的主要指标.

Eu²⁺ 是重要的低价稀土离子,含 Eu²⁺ 的固体化 合物已广泛应用于激光、荧光、光致发光和电致发光 等高技术领域. Eu²⁺ 离子是 4*f*-5*d* 允许的跃迁,发 光强度较强. 配体的共价性,阳离子的大小以及晶体 场劈裂能的大小都对 Eu²⁺离子的发射峰波长有很 大的影响,它的发射峰的波长随基质的不同在紫外 光到红光范围内变化^[4]. 分子式为 $A_2B_3O_7$ (A=Ca,Sr;B=Al,Si)的化 合物具有黄长石结构,属于四方晶系,空间群为 P21m,常被用做发光材料的基质.在过去的几十年 內,人们对稀土离子激活的黄长石类 $A_2B_3O_7$ 结构的 化合物做了很多研究. Nd³⁺和 Er³⁺离子掺杂的 Ca₂ Al₂SiO₇具有宽的吸收带,适用于二极管激光器泵浦 的激光材料^[5-6].有人报导了 Ca₂Al₂SiO₇:Eu²⁺,Ca₂ Al₂SiO₇:Ce³⁺和 Ca₂Al₂SiO₇:Eu²⁺,Ca₂ Al₂SiO₇:Ce³⁺和 Ca₂Al₂SiO₇:Ce³⁺,Mn²⁺的长余辉 发光性质^[7-11].最近,X. H. Chuai 研究了 Eu³⁺离子 掺杂的 Ca₂Al₂SiO₇的发光性质以及共掺杂的 Pb²⁺ 和 Bi³⁺对 Eu³⁺离子发光性质的影响^[12].本文用高 温固相反应法合成了 Eu²⁺激活的 M₂Al₂SiO₇(M= Ca,Sr)荧光粉,并对其发光性质进行了研究.

1 实验部分

1.1 M₂Al₂SiO₇: Eu²⁺ (M=Ca,Sr) 荧光粉的含成
 采用传统的高温固相合成法,将原料 CaCO₃

收稿日期:2013-01-25

^{*} 纂金項目:广州市科技计划项目(2011J4300012);广州市珠江科技新星项目(2011J2200034)

作者简介:张秋红(1981-),女,河南漯河人,工程师,博士.

(分析纯),SrCO₃(分析纯),Eu₂O₃(99.99%), α -Al₂ O₃(99.99%)和 SiO₂(分析纯)按计量比例准确称 量,加入少量 H₃BO₃(占总质量的 0.3%)作为助熔 剂,把称量好的原料放到玛瑙研钵中混匀,研磨约 10 min 后,装入刚玉坩埚,在 800 ℃预烧 120 min, 冷却后取出再研磨 10 min;将预烧后的样品装入刚 玉坩埚,放入高温管式炉内,在 $\varphi(N_2):\varphi(H_2)=3:1$ 的氦气和氢气气氛下于 1300 ℃下保温 2 h,自然冷 却至室温.将产物取出,研磨 10 min 后装入刚玉坩 埚,放入高温管式炉内,在 $\varphi(N_2):\varphi(H_2)=3:1$ 的 氦气和氢气气氛下于 1500 ℃下保温 4 h,自然冷却 至室温,将产物取出,研磨即得所需的荧光粉.

1.2 M₂Al₂SiO₇:Eu²⁺(M=Ca,Sr) 荧光粉的表征

采用日本 Rigaku D/Max 2200 VPC X 射线衍 射仪(辐射源为 Cu 靶的 Ka,管电压为 40 kV,管电 流为 30 mA)分析样品的物相组成;采用美国 Cary-5000 分光光度计测试合成荧光粉的紫外-可见吸收 光谱;采用美国 Jobin Yvon Inc/Specx 的 Fluorolog-3 双光栅荧光光谱仪测试合成荧光粉在室温 下的激发和发射光谱,采用 Edinburgh Instruments 的 FLS920 时间分辨稳态光谱仪测试 Ca1.99 Eu0.01Al₂SiO₇和 Sr_{1.99}Eu_{0.01}Al₂SiO₇在 25~423 K 范围内 的发射光谱.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结构分析

图 1 为合成的一系列荧光粉 $M_{2\cdot 2x} Eu_{2x} Al_2 SiO_7$ (M=Ca,Sr) (x=0,0.001,0.003,0.005,0.007, 0.020)的 XRD 图. 从图 1(a)中可以看出,所合成 的 Ca_{2\cdot 2x} Eu_{2x} Al₂ SiO₇ (x=0,0.001,0.003,0.005, 0.007,0.020)样品的 X 射线衍射峰的位置与 JCP-DS35-0755 卡片的衍射峰的位置完全一致. 从图 1 (b)可以看出,所合成的 Sr_{2\cdot 2x} Eu_{2x} Al₂ SiO₇ (x=0, 0.001,0.003,0.005,0.007,0.020)样品的 X 射线 衍射峰的位置与 JCPDS38-1333 卡片的衍射峰的位 置完全一致. 荧光粉的 XRD 测试结果表明,引入少 量的 Eu²⁺,没有改变 M₂ Al₂ SiO₇ 的晶体结构.这是 因为在八配位的情况下,Eu²⁺ (125 pm)的离子半径 与 Ca²⁺ (112 pm)和 Sr²⁺ (126 pm)的离子半径比较 接近的缘故^[13].





2.2 荧光粉的漫反射光谱分析

图 2 为所合成的荧光粉 M_{2-2x} Eu_{2x} Al₂ SiO₇ (M= Ca, Sr) (x=0,0.001,0.003,0.005,0.007,0.020) 的漫反射光谱. 从图 2 可以看出,未掺杂的 M₂ Al₂ SiO₇ 的漫反射光谱在 250~800 nm 范围内是一个反 射率很高的平台,在 250 nm 以下,样品的反射率迅速下降,这是由于基质中电子由价带到导带的跃迁 所引起的.通过漫反射光谱估算得到的 $Ca_2 Al_2 SiO_7$ 和 $Sr_2 Al_2 SiO_7 基质的禁带宽度分别为 5.74 eV 和$ $5.72 eV. 由图 2 还可以看出,所有 <math>Eu^{2+}$ 掺杂的 $M_2 Al_2 SiO_7 (M = Ca, Sr) 中都有两个明显的宽的吸$ 收带,分别位于 250~300 nm 和 350~450 nm 处,并且随着 Eu²⁺掺杂浓度的增大,样品的吸收峰的强度明显增强.由于在未掺杂 Eu²⁺的 M₂ Al₂ SiO₇ (M=Ca,Sr)中观察不到位于 250~300 nm 和 350~ 450 nm 的两个吸收带,所以这两个宽的吸收带应该 是源自于 Eu^{2+} 的 4f-5d 跃迁吸收. 另外,在 $Ca_2 Al_2$ SiO₇和 $Sr_2 Al_2 SiO_7 基质中, Eu^{2+}$ 掺杂的荧光粉的吸 收边位置在 Eu^{2+} 掺杂浓度为 0. 001 $\leq x \leq 0.02$ 的范 围内均随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增大逐渐红移.



图 2 荧光粉 M_{2-2x}Eu_{2x}Al₂SiO₇的漫反射光谱 (a) Ca_{2-2x}Eu_{2x}Al₂SiO₇; (b) Sr_{2-2x}Eu_{2x}Al₂SiO₇ Fig. 2 The diffuse reflection spectra of M_{2-2x}Eu_{2x}Al₂SiO₇ phosphors

2.3 荧光粉的激发和发射光谱分析

图 3 为 M_{1.99} Eu_{0.01} Al₂ SiO₇ (M=Ca, Sr) 荧光粉 的激发光谱和发射光谱.由图 3 可见, Ca_{1.99} Eu_{0.01}-Al₂ SiO₇和 Sr_{1.99} Eu_{0.01} Al₂ SiO₇ 的激发光谱均在 250 ~300 nm 和 350~450 nm 范围内具有两个宽的吸 收带, 与漫反射光谱相吻合.在 250~450 nm 的宽 吸收带源自于 Eu^{2+} 的 4f-5d 跃迁吸收.由于荧光粉 的激发光谱与发紫外光的 LED 芯片($350 \sim 410$ nm)相匹配,所以 $M_{1.99}Eu_{0.01}Al_2SiO_7$ (M = Ca, Sr) 是一种潜在的能用于被 GaN 基 LED 芯片激发的荧 光材料.





从图 3(a)可以看出,在波长为 372 nm和 400 nm 的光激发下,荧光粉 $Ca_{1.99} Eu_{0.01} Al_2 SiO_7$ 的发射 光谱均在 $450 \sim 650 \text{ nm}$ 范围内有一个对称的宽的 发射峰,发射峰的半高宽(FWHM)约为 92 nm,其 最强发射波长是位于约 536 nm处的黄绿光.从图 3 (b)可以看出,在波长为 353 nm和 400 nm 的光激 发下,荧光粉 $Sr_{1.98} Eu_{0.01} Al_2 SiO_7$ 的发射光谱均在 $420 \sim 630 \text{ nm}$ 范围内有一个对称的宽的发射峰,发 射峰的半高宽(FWHM)约为 110 nm,其最强发射波 长位于约 490 nm 处的蓝绿光.荧光粉 $M_{1.99} Eu_{0.01} Al_2$ -SiO₇(M=Ca,Sr)的发射峰均归属于 Eu^{2+} 的 5d-4f的带状跃迁发射.

2.4 荧光粉的浓度猝灭特性分析

(a)

强度

图 4(a) 是在 372 nm 光的激发下,不同浓度的 Eu²⁺ 掺杂的 Ca_{2(1-x}) Eu_{2x} Al₂ SiO₇ (x=0.001,0.003, 0.005,0.007,0.020)的发射峰的强度与掺杂浓度 x之间的关系图(曲线 1)和样品的发射峰位置与掺杂 浓度 x 之间的关系图(曲线 2).图 4(b)是在 353 nm

━ 强度

---发射峰主峰

0.008 0.012 0.016

Eu²⁺掺杂量

 $\lambda_{m} = 372 \text{ nm}$

0.020

光的激发下,不同浓度的 Eu²⁺ 掺杂的 Sr_{2(1-x)} Eu_{2x}- $Al_2 SiO_7$ (x = 0, 001, 0, 003, 0, 005, 0, 007, 0, 020) in 发射峰的强度与掺杂浓度 x 之间的关系图(曲线 1) 和样品的发射峰位置与掺杂浓度 x 之间的关系图 (曲线 2). 从图 4(a)和 4(b)中可以看出,当 x < 0.005 时,随着 Eu²⁺ 掺杂浓度的增大,样品的峰的 强度逐渐增强;当 x>0.005 时,随着 Eu²⁺ 掺杂浓度 的增大发射峰的强度逐渐减小,这种现象可能是因 为随着 Eu²⁺ 掺杂浓度的增大,掺杂离子之间的距离 变短,离子之间的相互作用增强,产生了浓度猝灭所 引起的. Eu^{2+} 在 M_2 Al₂ SiO₇ (M=Ca, Sr)中的最佳 掺杂浓度均为 x=0.005. 随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增 大,荧光粉的发射峰的位置逐渐红移,Ca2(1-x) Eu2x- $Al_2 SiO_7$ 的发射峰的主峰位置从 x = 0.001 的 527 nm 红移到 x=0.02 时的 542 nm, Sr_{2(1-x)} Eu_{2x} Al₂-SiO₇的发射峰的主峰位置从 x=0.001 的 472 nm 红移到 x=0.02 时的 508 nm.





(a) $\operatorname{Ca}_{2(1-x)} \operatorname{Eu}_{2x} \operatorname{Al}_2 \operatorname{SiO}_7$; (b) $\operatorname{Sr}_{2(1-x)} \operatorname{Eu}_{2x} \operatorname{Al}_2 \operatorname{SiO}_7$

Fig. 4 The integrated emission intensity and emission peak on the dependence of Eu^{2+} concentration in $M_{2(1-x)}Eu_{2-x}Al_2SiO_7$

2.5 荧光粉的温度猝灭特性分析

0.004

0.000

荧光粉的温度猝灭特性是衡量荧光粉性能的一 个重要指标,因此我们测试了所合成样品 M_2 Al₂ SiO₇: Eu²⁺ (M=Ca, Sr)在 25~423 K 范围内的发射 光谱,图 5(a)和 5(b)分别为归一化的 Ca_{1.99} Eu_{0.01} Al₂-SiO₇ (λ_{ex} =372 nm)和 Sr_{1.99} Eu_{0.01} Al₂ SiO₇ (λ_{ex} =353 nm)的发射峰强度与测试温度之间的关系. 从图 5 中可以看出, M_{1.99} Eu_{0.01} Al₂ SiO₇ (M=Ca, Sr)的发射 峰强度均随测试温度的升高而降低. 当测试温度为 375 K(白光 LED 的工作温度)时, 荧光粉 Ca_{1.99} Eu_{0.01} Al₂SiO₇ 和 Sr_{1.99} Eu_{0.01} Al₂SiO₇ 的发光强度分 别为室温时的 69%和 68%.

根据经典的温度猝灭理论,样品的发光强度和 测试温度之间的关系可用式(1)表示^[14]:

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + A\exp(-\Delta E/KT)}.$$
 (1)

式(1)中:I(T)一测试温度为T时样品的发光 强度,I(0)一初始测试温度下样品的发光强度,A一 常数, ΔE 一激活能,T一测试温度,K一玻尔兹曼常

95

数. 通过拟合我们得到如下结果: 对于 $Ca_{1.99} Eu_{0.01}$ -Al₂SiO₇, A=9.04, ΔE =0.05 eV; 对于 Sr_{1.99} Eu_{0.01}-Al₂SiO₇, A=9.81, ΔE =0.04 eV. $Ca_{1.99} Eu_{0.01} Al_2$ - SiO₇ 的激活能 ΔE 大于 Sr_{1.99} Eu_{0.01} Al₂ SiO₇ 的激活 能,说明 Sr_{1.99} Eu_{0.01} Al₂ SiO₇ 比 Ca_{1.99} Eu_{0.01} Al₂ SiO₇ 更容易发生温度猝灭,与我们的实验结果一致.





rig. 5 The temperature dependence of the integrated intensity of willing ballof in

3 结 论

采用传统的高温固相法合成了 M₂ Al₂ SiO₇: Eu²⁺ (M=Ca,Sr)系列荧光粉. XRD 测试结果表明,所合成 的荧光粉为单一的 M₂ Al₂ SiO₇ 相. 所合成的 M₂ Al₂-SiO₇:Eu²⁺(M=Ca,Sr)系列荧光粉的激发光谱均在 250~500 nm 范围内有两个宽的吸收带与发近紫外 光(350~410 nm)的 LED 芯片相匹配,因此, M2-Al₂SiO₇:Eu²⁺(M=Ca,Sr)是潜在的能用于被 GaN 基 LED 芯片激发的荧光材料. Ca2 Al2 SiO7: Eu2+ 和 $Sr_2Al_2SiO_7: Eu^{2+} 荧光粉的发射主峰分别位于约$ 536 nm 和 487 nm 处,它们的发射峰归属于 Eu²⁺ 的 5d-4f 跃迁发射.在近紫外光的激发下,样品的发射 峰的位置随着 Eu 掺杂浓度的增大而逐渐红移, Eu²⁺在 M₂Al₂SiO₇(M=Ca,Sr)中的最佳掺杂浓度 均为 x = 0.005. Ca1.99 Eu0.01 Al2 SiO7 的温度特性比 $Sr_{1.99}Eu_{0.01}Al_2SiO_7 好, Ca_2Al_2SiO_7:Eu^{2+}和 Sr_2Al_2-$ SiO7: Eu2+ 在 375 K 时的发光强度分别为室温时的 69%和68%.

参考文献:

[1] NAKAMURA S, FASOL G. The blue laser diode : gan based light emitters and laser [M]. Berlin. Springer, 1997:1.

- [2] PAN Y X, WU M M, SU Q. Tailored photoluminescence of YAG : Ce phosphor through various methods [J]. J Phys Chem Solids, 2004, 65(5): 845-850.
- [3] RADKOV E, BOMPIEDI R, SRIVASTAVA A M, et al. White light with UV LED[J]. Proc of SPIE. 2004, 5187,171-177.
- [4] BLASSE G, GRABMAIER B C. Luminescent materials
 [M]. Edited by Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
- [5] LEJUS A M, PELLETIER-ALLARD N, PELLETIER R, et al. Site selective spectroscopy of Nd ions in gehlenite(Ca₂ Al₂ SiO₇), a new laser materials[J]. Opt Mater, 1996,6(3):129-137.
- [6] LE BOULANGER P, DOUALAN J L, GIRARD S, et al. Excited-state absorption of Er³⁺ in the Ca₂ Al₂ SiO₇ laser crystal[J]. J Lumin. 2000,86(1):15-21.
- [7] KODAMA N, SASAKI N, YAMAGA M, et al. Longlasting phosphorescence of Eu²⁺ in melilite[J]. J Lumin, 2001,94-95:19-22.
- [8] KODAMA N, TANII Y, YAMAGA M. Optical properties of long-lasting phosphorescent crystals Ce³⁺-doped Ca₂ Al₂ SiO₇ and CaYAl₃ O₇ [J]. J Lumin, 2000, 87-89: 1076-1078.
- [9] WANG X J, JIA D D, YEN W M. Mn²⁺ activated green, yellow, and red long persistent phosphors [J]. J Lumin 2003, 102-103:34-37.

- [10] KODAMA N, SASAKI N, YAMAGA M, et al. Mechanism of long-lasting phosphorescence of Eu²⁺ in melilite
 [J]. Radiat Eff Defects Solids, 2002, 157 (6-12); 915-919.
- [11] YAMAGA M, TANII Y, KODAMA N, et al. Mechanism of long-lasting phosphorescence process of Ce³⁺doped Ca₂ Al₂ SiO₇ melilite crystals[J]. Phys Rev B, 2002,65(23):235108-235118.
- [12] CHUAI X H, ZHANG H J, LI F Sh, et al. The luminescence of Eu³⁺ ion in Ca₂ Al₂ SiO₇ [J]. Opt Mater,

2004,25(3):301-305.

- [13] 苏锵. 稀土化学[M]. 郑州:河南科学技术出版社, 1996:9.
- [14] WANG J, ZHANG M, ZHANG Q H, et al. The photoluminescence and thermoluminescence properties of novel green long-lasting phosphorescence materials Ca₈ Mg (SiO₄)₄Cl:Eu²⁺, Nd³⁺[J]. Appl Phys B, 2007, 87(2); 249-254.

The synthesis and luminescent properties of $M_2Al_2SiO_7$: Eu²⁺ (M=Ca,Sr) phosphors

ZHANG Qiuhong, NI Haiyong, WANG Lingli, HUANG Lili

Institute of Rear Metals, Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: A serials of $M_2 Al_2 SiO_7 : Eu^{2+} (M=Ca, Sr)$ phosphors were synthesized by conventional solid state reaction technology and systemically investigated including its structure, diffuse reflection spectra, photoluminescent excitation and emission spectra, concentration quenching process and thermal quenching process. The results show that two broad bands in wavelength range of 250-300 nm and 350-450 nm were observed in excitation spectra of all the $M_2 Al_2 SiO_7 : Eu^{2+} (M=Ca, Sr)$ phosphors, which perfectly matcheed the emission wavelength of near UV light emitting diodes (LEDs). The emission spectra of both Eu^{2+} in $Ca_2 Al_2 SiO_7$ and $Sr_2 Al_2 SiO_7$ host show yellowish green peak at 536 nm and bluish green emission peak at 487 nm, respectively. The broad emission band in emission $M_2 Al_2 SiO_7 : Eu^{2+} (M=Ca, Sr)$ phosphors is attributed to the 5d-4f transition of the Eu^{2+} ion. The optimal concentration of Eu^{2+} ion in $M_2 Al_2 SiO_7 (M=$ Ca, Sr) is x=0.005. The emission intensity of both $Ca_2 Al_2 SiO_7 : Eu^{2+}$ and $Sr_2 Al_2 SiO_7 : Eu^{2+}$ phosphors at 375K were 69% and 68% at room temperature.

Key words: Eu^{2+} ; $Ca_2 Al_2 SiO_7$; $Sr_2 Al_2 SiO_7$; phosphor; luminescent properties