

Ba₂MgSi₂O₇: RE 荧光粉发光性能的研究

史艳宁, 何大伟*, 梁忠益

北京交通大学光电子技术研究所, 信息存储、显示与材料开放实验室, 北京 100044

摘要 采用高温固相法合成了 Ba₂MgSi₂O₇: RE (RE= Eu²⁺, Ce³⁺, Tb³⁺) 系列荧光粉, 研究了其结构和光谱特性。样品的 XRD 衍射图表明稀土离子的掺入没有引起基质晶格结构的变化。样品 Ba₂MgSi₂O₇: Ce³⁺ 在紫外光激发下呈蓝紫色发射, 而样品 Ba₂MgSi₂O₇: Eu²⁺ 在紫外光激发下呈绿色发射。对样品 Ba₂MgSi₂O₇: Eu²⁺ 的光谱分析表明 Eu²⁺ 在焦硅酸钡体系中可能占据两个不同格位。此外还分析了 Ce³⁺, Eu²⁺ 和 Ce³⁺, Tb³⁺ 共激活焦硅酸钡盐在紫外光激发下的光谱特性, 并对其中存在的能量传递机理进行了讨论。

关键词 Ce³⁺; Eu²⁺; Tb³⁺; 能量传递; 光谱; 焦硅酸盐

中图分类号: O433.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)05-0809-03

引言

由于白光 LED 在照明领域的潜在市场, 白光 LED 用荧光粉成为当前国内外的研究热点。采用近紫外 LED 芯片涂敷蓝、绿、红三基色荧光粉制备白光二极管具有显色性好等优点, 因此研究可被近紫外 LED 有效激发的发光材料很有必要^[1, 2]。硅酸盐基质具有较高的化学稳定性和热稳定性, 而且高纯二氧化硅原料价廉易得, 因此稀土离子激活的硅酸盐发光材料引起了人们的重视。对于 (Ca, Sr, Ba)₂(Mg, Zn)Si₂O₇ 系列焦硅酸盐, 其阴阳离子大部分以强共价性离子键相结合, 是一类性能优良的发光材料基质。Blasse^[3] 等人曾报道了 Eu²⁺ 激活的 Ca₂MgSi₂O₇ 等荧光粉的发光性能。商用牌号为 P16、组成为 Ca₂MgSi₂O₇: Ce³⁺ 的阴极射线发光材料, 被用作飞点扫描荧光粉^[4]。对组成为 Ba₂MgSi₂O₇ 的一类焦硅酸盐却研究较少, 特别其在近紫外波段发光性能。本文合成了 Ba₂MgSi₂O₇: RE (Eu²⁺, Ce³⁺, Tb³⁺) 系列荧光粉, 主要研究了它们在近紫外激发下的发光性质, 并证实了在此基质中存在两种不同的发光中心。

1 实验

样品的制备采用高温固相反应法。按一定的摩尔比称取相应量的 BaCO₃ (A.R.), MgO (A.R.), SiO₂ (A.R.), Eu₂O₃ (99.99%), CeO₂ (99.99%), Tb₄O₇ (99.99%) 及少量

的 H₃BO₃ (A.R.) 作助熔剂。在玛瑙研钵中充分混合研磨后放入刚玉坩埚, 在还原气氛下于 800 °C 灼烧 2 h, 将灼烧后的粉末研碎, 将其再置于还原气氛下于 1150 °C 烧结 2 h, 冷却后取出, 将产物粉碎即得所需样品。

利用 Dmax RB 旋转阳极 X 射线衍射仪进行样品的晶相分析, 采用 SPEX MAX-2 型发光光谱仪测试样品的激发和发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

样品 Ba₂MgSi₂O₇: Eu²⁺ 的 X 射线粉末衍射图如图 1 所

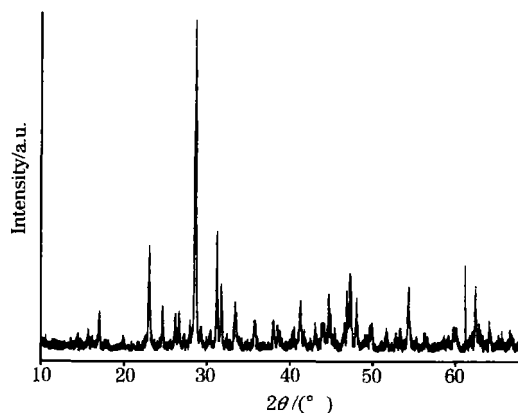


Fig 1 XRD patterns of Ba₂MgSi₂O₇: Eu²⁺

收稿日期: 2005-01-26, 修订日期: 2005-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(59982001)和北京市自然科学基金(2052019)资助项目

作者简介: 史艳宁, 女, 1976年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生

示。由图 1 可见, 其数据与 JCPDS 标准卡 (No. 100049) 符合得较好。同时, 激活离子的掺入没有引起基质结构的明显变化, 表明在该实验条件下合成的材料是钡镁焦硅酸盐, 属于 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 型化合物。

2.2 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}$ 的光谱性质

样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}$ 在紫外光激发下呈蓝紫色发光。图 2 是其在室温下的激发 (曲线 a) 和发射 (曲线 b) 光谱。激发光谱 (监测波长为 400 nm) 为一峰值位于 330 nm 处的宽谱带, 是 Ce^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁产生的紫外区的吸收, 能够有效吸收激发能。发射光谱由峰值位于 400 nm 处的不对称峰构成, 半宽度 64 nm, 属于 Ce^{3+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁发射。由于在 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中声子能量较大, $5d \rightarrow 4f$ 跃迁谱线较宽, $5d$ 到 $4f$ 的两个能级 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的发射特征峰不明显。

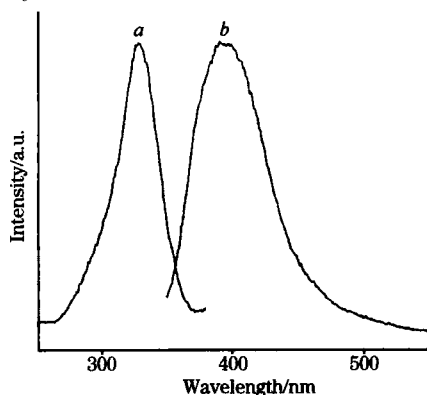


Fig 2 Excitation (a) and emission (b) spectra of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}$

2.3 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ 的光谱性质

图 3 中曲线 a 和曲线 c 分别表示 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}_0^{2+}$ 和 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}_0^{3+}$, Eu_0^{2+} 在 330 nm 紫外光激发下的发射光谱。由图可见, 两种样品的发射光谱存在一定差异。样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ 在紫外光激发下呈绿色发射, 发射光谱主峰位于 502 nm 处, 显然在 432 nm 附近还存在一个弱发射峰 (曲线 b)。样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ 有两个发射带, 表明激活离子 Eu^{2+} 可能存在于 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 晶体中两种不等价的格位上。这一点与 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Pb}^{2+}$ 荧光粉在紫外光激发下具有两个发射峰的报道相符^[5]。样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$, Ce^{3+} 的发射光谱也由位于 432 和 502 nm 处的两个发射峰组成, 且 432 nm 处发射峰 (曲线 d) 明显高于 502 nm 处发射峰, 同时荧光粉的发光颜色也由绿色转变为带蓝的绿色。此外, 样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$, Ce^{3+} 在 330 nm 紫外光激发下的发射光谱没有观察到 Ce^{3+} 的特征发射峰, 并且 Ce^{3+} 的掺入极大增强了样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ 的 432 nm 发射峰, 即 Ce^{3+} 离子的加入显著地敏化了 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中 Eu^{2+} 的发光, 可能的原因是存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的能量传递。对照图 2 和图 3 还看出, Ce^{3+} 的发射带与 Eu^{2+} 的激发带存在部分重叠, 根据 Förster 理论分析, 可以认为该体系中存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的能量传递过程。此外, 与单掺 Eu^{2+} 的样品相比, Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 共掺样品的发射强度增强, 可能是单掺 Eu^{2+} 不能充分吸收

紫外光的激发能量, 而 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 共掺则可以显著提高荧光粉吸收紫外光的能力。由上, 在紫外光激发下, $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 体系中能够发生 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的无辐射能量传递, 并显著增强 Eu^{2+} 的 432 nm 发射峰。

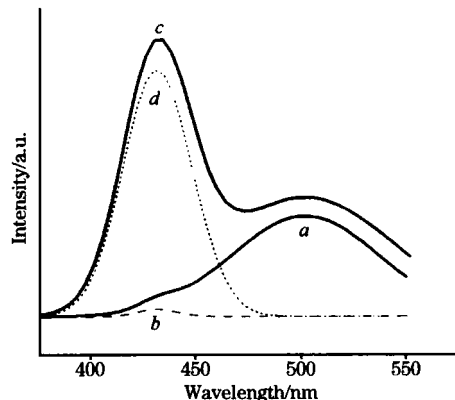


Fig 3 Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$) of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$
a: $x = 0$; b: $x = 0$; c: $x = 0.006$; d: $x = 0.006$

2.4 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的光谱性质

Tb^{3+} 具有特征的绿色发射, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共激活的高效发光材料一直是人们所感兴趣的课题^[6, 7]。样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Tb}^{3+}$ 在紫外光激发下有微弱的绿色发射, 为了制备高效绿色荧光粉, 我们合成了 Ce^{3+} , Tb^{3+} 共激活的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 荧光粉。图 4 中曲线 a 和曲线 b 分别为样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的激发和发射光谱。激发光谱为一峰值位于 350 nm 处的宽谱带 (监控 Tb^{3+} 的特征发射峰 545 nm), 光谱中明显出现 Ce^{3+} 的激发带, 表明 Ce^{3+} 把能量传递给 Tb^{3+} , Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 有敏化作用。曲线 b 为样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 在 330 nm 激发下的发射光谱, 其中 400 nm 附近的带状峰群对应于 Ce^{3+} 的发射, 而 489, 545, 585 和 620 nm 分别为 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) 跃迁发射, 最强峰是 545 nm, 对应 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁。此外, 样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的发光强度在一定范围内随 Ce^{3+} 浓度的增加而增强, 表明 Ce^{3+} 能有效地把能量传递给 Tb^{3+} 。

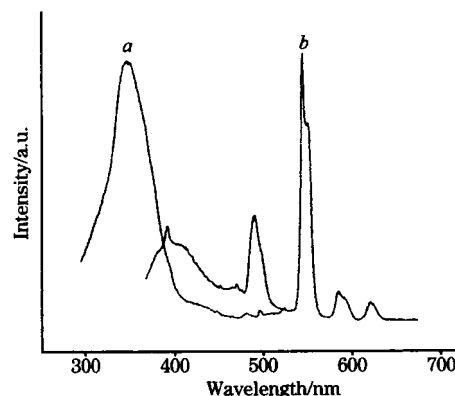


Fig 4 Excitation (a) and emission (b) spectra of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$

3 结 论

(1) 样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}$ 在紫外光激发下呈蓝紫色发光。样品 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ 在紫外光激发下呈绿色发光, 有两个发射峰, 分别位于 432 和 502 nm 处。这两个发射峰是来自于 Eu^{2+} 两个不同的发光中心的发射, 即 Eu^{2+} 在该体系中可能占据两个不同格位。

(2) Ce^{3+} , Eu^{2+} 共激活的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 荧光粉在紫外光激发下呈蓝绿色发光, Ce^{3+} 通过能量传递使 Eu^{2+} 的 432 nm 蓝色发射显著增强。由于 Ce^{3+} 宽带发射与 Eu^{2+} 的激发吸收带有部分重合, Ce^{3+} 的激发能可以通过无辐射传递给 Eu^{2+} 。

(3) 与 Tb^{3+} 单激活时样品相比, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺杂的 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 荧光粉的绿色发射得到极大地提高。 Ce^{3+} 通过能量传递使 Tb^{3+} 的 5D_4 能级发射强度显著增强。

参 考 文 献

- [1] Srivastava, Alok Mani, Duggal, et al. US Patent 6255670.
- [2] LIN Hai, LIN Jiu ling, LIU Xing ren (林 海, 林久令, 刘行仁, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18 (6): 645.
- [3] Blasse G, Wanmaker W L, et al. Philips Res. Repts, 1968, 23: 189.
- [4] Blasse G, Bril A. J. Chem. Phys., 1967, 47: 5139.
- [5] Ropp R C. Translated by ZHOU Tai ming, SHAO Hong, LING Ping(周大明, 邵 红, 凌 平, 译). Fluorescent Lamp Phosphors Technology and Theory(灯用荧光粉的工艺和理论). Shanghai: Fudan University Press(上海: 复旦大学出版社), 1990. 247.
- [6] DING Shi jin, ZHANG Wei, XU Bao qing, et al(丁士进, 张 卫, 徐宝庆, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 275.
- [7] CHANG Shu lan, et al(常树岚, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2002, 20(3): 222.

Luminescence Properties of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{RE}$

SHI Yan ning, HE Da wei*, LIANG Zhong yi

Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract In the present paper, alkaline earth silicates $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{RE}$ were prepared under a reducing atmosphere by solid state reaction. Under UV light excitation, Ce^{3+} doped pyrosilicates phosphors emit efficient bluish violet light. The emission spectra of Eu^{2+} doped pyrosilicates phosphors showed that Eu^{2+} ions could occupy two types of sites in $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ host. The energy transfer from Ce^{3+} to Eu^{2+} in $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ is efficient, as there is a large overlap between Ce^{3+} emission bands and Eu^{2+} excitation bands. Analysis of the spectra of Ce^{3+} and Tb^{3+} α -doped phosphor indicated the existence of energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} in $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ under UV excitation.

Keywords Ce^{3+} ; Eu^{2+} ; Tb^{3+} ions; Energy transfer; Spectra; Pyrosilicate

(Received Jan. 26, 2005; accepted Jun. 16, 2005)

* Corresponding author