

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉光谱调控机制

汪雨, 罗岚, 郭锐, 张澎鹏, 高明远

(南昌大学 材料科学与工程学院 江西省轻质高强结构材料重点实验室, 江西 南昌 330001)

摘要: 采用高温固相法制备 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 系列荧光粉, 研究不同大(Ba^{2+})、小(Mg^{2+})半径离子基体固溶对其物相、发光中心配位结构、Eu 离子价态的影响, 探究其光谱精细调控机制。结果表明, Sr_2SiO_4 粉末中随着温度升高 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 相增加、 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 相减少; Mg^{2+} (小半径离子)掺杂可以提高 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 相稳定性, 但容易出现 Mg_2SiO_4 , 粉末中始终为混合物; Ba^{2+} (大半径离子) 掺杂可以提高 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 相稳定性, 粉体发生 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 + \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 + \text{Ba}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 转变, 且随 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 Ba_2SiO_4 的顺序其 Si-O-Me(I)-O-Me(II)链逐渐由锯齿状变为平直状、Me-O 键长长。Eu 离子激活的 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 Ba_2SiO_4 粉体在 254 nm (365 nm) 激发下有明亮的绿色荧光发射 (且依序强度增强、光谱整体略微蓝移) 和微弱的红光发射; 当光学基体发生 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 转变时, 发射光谱中 $\text{Eu}^{2+}(\text{I})$ 蓝移 $\text{Eu}^{2+}(\text{II})$ 红移 (Si-O-Sr(I)-O-Sr(II)由锯齿形链成为平链, 且 Sr-O 键拉长), 发生 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 转变则 $\text{Eu}^{2+}(\text{I})$ 、 $\text{Eu}^{2+}(\text{II})$ 均发生蓝移 (仅发生 Me-O 键拉长); 3 种粉体热释光谱中均存在 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 缺陷能级, 且 Eu^{2+} 缺陷浓度更高。Eu 3d 的精细 X 射线光电子谱表明随着 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 转变其 Eu 离子以 Eu^{2+} 存在的可能性增大, 对应的电子顺磁共振也证实这一结果。由此可见, 采用 Ba^{2+} 离子固溶掺杂 Sr_2SiO_4 , 可在一定浓度范围得到单相粉末, 实现光学基体的 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 相变, 调控 Si-O-Me(I)-O-Me(II)链型及 Me-O 键长, 调节 Eu 离子价态和配位场, 进而实现其绿色荧光粉荧光强度、发射波段精确调控。

关键词: 晶体结构; 荧光光谱; X 射线光电子谱; 电子顺磁共振

中图分类号: TQ422⁺.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0153-07

碱土硅酸盐热、化学稳定性好, 原料广泛, 价格低廉, 且在蓝光和近紫外线(NUV)激发下具有高效的可见光发射, 其中的正硅酸基体发光材料是最受关注的发光材料体系之一^[1]。Park^[2]率先报道了 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉, 其流明效率高达 38 lm/W), 在白光 LED 方面具有良好的应用前景^[3]; 此外 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{M}^{3+}(\text{M}=\text{Dy}, \text{Tb} \text{ 等})$ 还可用作蓝色长余辉发光材料^[4]。室温下 Sr_2SiO_4 为 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ (PDF#39-1256, Pmnb, $a=0.5682 \text{ nm}$, $b=0.7090 \text{ nm}$, $c=0.9773 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)^[5] 或 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ (PDF#38-0271, P121/n1, $a=0.5663 \text{ nm}$, $b=0.7084 \text{ nm}$, $c=0.9767 \text{ nm}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=92.67^\circ$)^[6], 且在低温下后者更为稳定^[7], Eu^{2+} 掺杂后能实现蓝光或近紫外光黄绿光发射^[8]。采用不同的煅烧温度或基体固溶离子可调控其物相组成^[9], 进而实现光谱调控。本研究通过高温固相法制备 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉, 系统性研究不同大/小半径基体固溶离子(与 $r_{\text{Sr}^{2+}}=0.118 \text{ nm}$ 相比)对荧光粉物相、发光中心配位晶体场结构、光谱发射、发光中

心离子价态的影响, 阐明其光谱移动规律, 建立精细调控光谱机制。

1 实验

采用高温固相法制备 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉。其制备过程为: 按照化学计量比称量 BaCO_3 、 MgCO_3 、 SrCO_3 、 SiO_2 (天津市大茂化学试剂厂, 分析纯)、 Eu_2O_3 等原料, 混合 BaF_2 (0.7%, 质量分数) 和碳粉 (5%, 质量分数), 球磨混合 3 h; 293.15 K/min 升温到 1373.15 K 保温 3 h ($\text{Sr}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 样品还分别制备 1173.15 K、1273.15 K 煅烧样); 随炉冷却研磨得粉末样品。

采用 PANalytical X 射线衍射仪 (Cu K α 源, 步长 0.001°, 步宽 0.001°, 每步停留时间 1 s) 进行 X 射线衍射分析 (XRD, X-ray diffraction)。采用 Thermo 公司的 IS50 傅里叶变换红外光谱仪测试得到样品的红外吸收光谱 (FT-IR, Fourier transform infrared spectrometer)。德国 Witec 公司的 alpha 300R+ 拉曼光谱仪得到其拉曼光谱 (Raman spectra, 激光波长为 532 nm)。

收稿日期: 2020-01-26

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0701203, 2016YFB0701201, 2017YFB1103701); 国家自然科学基金 (11564025, 51671101); 江西省教育厅重点计划 (GJJ150010); 南昌大学双创及科研训练项目基金 (CX2019052, 20190402352)

作者简介: 汪雨, 男, 1995 年生, 硕士生, 南昌大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330001, E-mail: ywang0223@163.com

选用 PE 公司的 FS F-4500 荧光光谱仪(光源 150 W 氙灯, 扫描速度 15 nm/min, 波长范围 200~750 nm, 激发单元狭缝 2.5 nm, 发射单元狭缝 1.0 nm)对样品进行光谱分析(PL, photoluminescence spectrum)测试。采用 FJ-427ALTL 测量仪器(北京核仪器厂), 以 1 K/s 的加热速率测量热释光谱(TL, thermoluminescence spectra, 300~675 K)。

利用 ThermoFisher 公司的 K-Alpha(Al K α 源, 0~1486.6 eV, C 1s 为内标)对样品进行 X 射线光电子谱测定(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)。采用 JEOL JES-FA200 型电子自旋共振谱仪获得样品低温(液氮, 100 K)电子顺磁共振谱(ESR, electron spin resonance, X-波段, 微波频率 9.081 GHz 功率 1 mW、扫描范围为 0~500 mT)。

2 结果与讨论

2.1 曲线图

2.1.1 XRD 分析

图 1、表 1 为 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉的 X 射线衍射分析结果。1173.15~1373.15 K (样品 5、6、7) 得到 $\text{Sr}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 粉末为 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4+\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 混合物, 且温度越低 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 越多; 1373.15 K $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 粉体 ($r_{\text{Ba}^{2+}}=0.135\text{ nm}>r_{\text{Sr}^{2+}}$), 当 $0<x\leq 0.1$ 时为单一 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, $0.1<x<0.8$ 时为 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4+\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ (PDF#26-1403, Pnam, $a=0.5805\text{ nm}$, $b=0.7499\text{ nm}$, $c=1.0214\text{ nm}$, $Z=4$ ^[10])混合物, $x\geq 0.8$ 时为单一的 Ba_2SiO_4 相; 1373.15 K $(\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ ($r_{\text{Mg}^{2+}}=0.072\text{ nm}<r_{\text{Sr}^{2+}}$), $x\leq 0.05$ 时为 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4+\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 混合物且与未掺杂前相比 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 相有所增加, $x=0.1$ 时为 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4+\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ 混合物。由此可知大、小半径离子掺杂都可以提高 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 相的稳定性, 且前者效果更好。

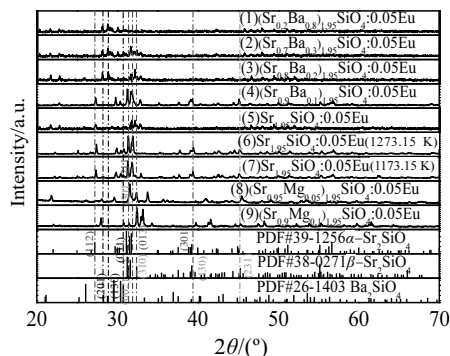


图 1 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ phosphors

随着大半径 Ba^{2+} 掺杂 Sr_2SiO_4 , 光学基体逐渐发生 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4+\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4\rightarrow\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4\rightarrow\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4+\text{Ba}_2\text{SiO}_4\rightarrow\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 的转变, $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 Ba_2SiO_4 晶体结构如图 2 所示。由图 2 可见: 三者结构相似, 其阳离子都有 10 配位(I)和 9 配位(II), $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4\rightarrow\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 时(空间群不同) SiO_4 四面体旋转使得在 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 中不等长 Me-O 键在 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 变为等长并表现为 b 轴投影上 $\text{Si-O-Me(I)-O-Me(II)}$ 由锯齿形链成为平链^[11], $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4\rightarrow\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 时(空间群相同), 其结构没有明显变化, 只是 Me-O 键长的整体变化, $\text{Si-O-Me(I)-O-Me(II)}$ 链型未发生变化。9 配位位置配位空间小于 10 配位, 且随着 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4\rightarrow\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4\rightarrow\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 其 9 配位位置晶体场先增强再减弱而 10 配位位置晶体场逐渐减弱^[8,12,13]。

2.1.2 FT-IR 和 Raman 分析

图 3a 为 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉的傅里叶红外光谱分析, 其中 507 cm^{-1} 对应于 Si-O 弯曲振动(对 Si-O 键角的变化很敏感)^[14]; 835 cm^{-1} 对应 O-Si-O 振动^[14], 906 cm^{-1} 对应 Si-O 伸缩振动; 1460 cm^{-1} 对

表 1 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉相组成及发射波长

Table 1 Phase constitution and green emission wavelength of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ phosphors

Sample	Composition	Phase constitution	Emission wavelength/nm			
			$\lambda_{\text{ex}}=254\text{ nm}$		$\lambda_{\text{ex}}=365\text{ nm}$	
			Main	Eu(I)/Eu(II)	Main	Eu(I)/Eu(II)
1	$(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$	Ba_2SiO_4	498	475/530	492	489/526
2	$(\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$	Ba_2SiO_4 , $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ (main)				
3	$(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$	$\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$				
4	$(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$	$\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$	513	485/545	493	491/547
5	$\text{Sr}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$	$\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ (main), $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$	515	485/544	495	496/547
6	$\text{Sr}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}(1273.15\text{ K})$	$\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$				
7	$\text{Sr}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}(1173.15\text{ K})$	$\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ (main), $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$	519	490/540	496	497/542
8	$(\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$	$\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ (main)				
9	$(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$	$\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$, $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ (main)				

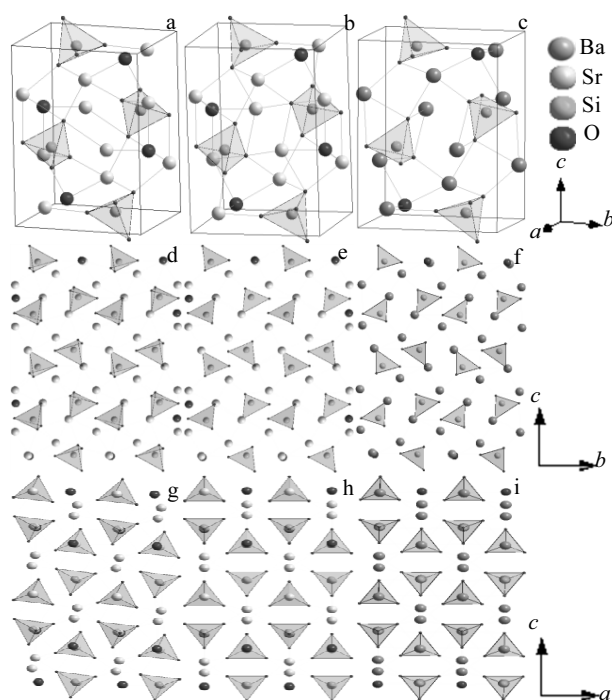


图2 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, Ba_2SiO_4 的晶体结构及沿着[100]、[010]轴投影

Fig.2 Crystal structures (a~c) and projections along [100] (d~f), [010] (g~i) of $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ (a, d, g), $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ (b, e, h), and Ba_2SiO_4 (c, f, i)

应于 Me-O 伸缩振动^[15,16]。在 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 转变中 Si-O-Me(I)-O-Me(II)链逐渐由锯齿链变为平直链, 其对称性也逐渐增强, 其振动模在拉曼光谱更为明显(如图 3b 所示, 随着 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 转变其在 1765、1904 cm^{-1} 峰逐渐增强); 且 Me-O 键长拉长(红外 1460 cm^{-1} 附近, 拉曼 1487 $\text{cm}^{-1} \rightarrow 1513 \text{ cm}^{-1}$), 对应 Me-O 峰略微向小波数方向漂移。

2.2 光谱分析

2.2.1 PL 谱分析

图 4c, 4d 和表 1 为 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉的发射光谱分析结果, 样品在 254 nm (365 nm) 激发下有 Eu^{2+} 的 $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 绿光发射和微弱的 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_n (n=1, 2)$ 红光发射, 随着 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 转变其绿光强度增强且整体略微蓝移; Eu^{2+} 在 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 Ba_2SiO_4 相中在 254 nm (365 nm) 发射光谱均有 2 个发光中心, 分别对应谱带组 490 nm/540 nm (497 nm/542 nm)、485 nm/544 nm (491 nm/547 nm)、475 nm/530 nm (489 nm/526 nm) 处; 且 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 转变其 Eu(I) 发生光谱蓝

移 Eu(II) 发生红移, 而 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 时 Eu(I)、Eu(II) 均发生蓝移, 如图 4 和表 1 所示。以 515 和 615 nm 为监视波长测的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 激发谱(图 4a, 4b), 激发谱为在 250~470 nm 宽谱(主峰落在 365 nm 附近)对应电荷转移吸收跃迁(charge transfer band, CTB), 且在 415 nm 处有小锐峰, 对应 Eu^{3+} 的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 跃迁(图 4a, 4b)。

结合 2.1 结构分析, $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 转变 Si-O-Me(I)-O-Me(II) 由锯齿形链成为平链且 Me-O 键拉长, Eu(I) 的周围只是 Sr-O 键伸长配位场强度减弱导致光谱蓝移, 而 Eu(II) 周围则伴随 Sr-O 伸长和 Si-O-Sr(I)-O-Sr(II) 键角变化配位场强度增强导致光谱红移^[14]。 Ba_2SiO_4 的结构与 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 相似, 但 Ba-O 比 Sr-O 键长, 随着 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 转变, Eu(I)、Eu(II) 均发生蓝移。

2.2.2 TL 谱分析

通过内置平面衍射光栅的多色仪对热释光进行分光而得到热释光的波长信息, 并通过高灵敏的面阵探测器进行光子计数, 实现热释光过程连续的数据采集得到包含波长(x 轴)-温度(y 轴)-亮度(z 轴)三维热释光光谱。图 5a 是 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ (Eu 激活 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 相绿色荧光粉) 的三维热释光光谱图(其

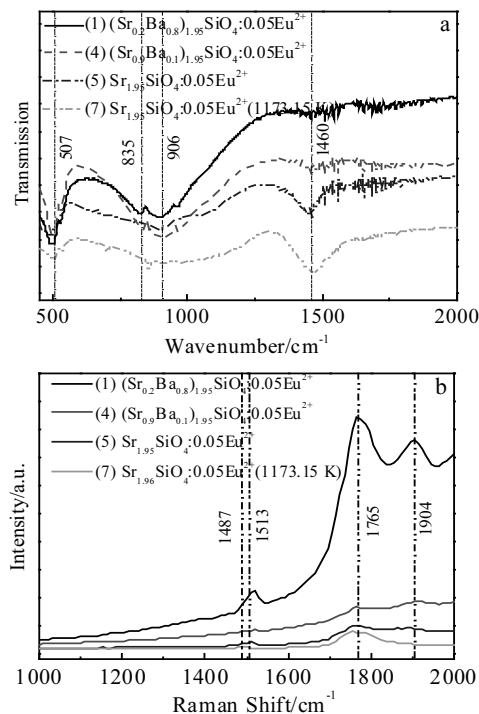


图3 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉傅里叶红外吸收光谱和拉曼光谱

Fig.3 FT-IR spectra (a) and Raman spectra (b) of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ phosphors

上部为立体图, 下部则为立体图的二维投影, 立体图中峰的高低及二维投影中颜色表示热释峰的强度)。由图可见在 428 K 附近有陷阱能级 ($E=0.846$ eV, 由 $E=T_m/500$ 计算得出, 其中 T_m 为热释峰所对应的绝对温度, 单位为 K^[17]) 对应的发射波段在 515 nm 附近, 这应是 Eu^{2+} 等价取代形成缺陷能级。

相比三维热释光谱, 二维热释光谱(只能记录热释峰温度和强度信息)对热释峰温度、强度记录更为精确, 对 1, 4, 5, 7 号样品再进行二维热释光谱测量如图 5b 所示。由图可见, 除 Eu^{2+} (428 K 附近)缺陷能级外还有 473 K 附近的 Eu^{3+} 缺陷能级^[15] ($E=0.948$ eV, 强度远低于 Eu^{2+} 缺陷能级峰), 且随着 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 转变 Eu^{2+} 缺陷能级逐渐减小, 其热释峰温度略微降低。

2.3 价态分析

2.3.1 XPS 分析

($\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}$)_{1.95} $\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 的 XPS 全谱中可见 Eu 3d_{5/2}、Ba 3p_{3/2}、Ba 3d_{3/2}、Ba 3d_{5/2}、O 1s、C 1s、Sr 3p_{3/2}、Sr 3d_{3/2}、Eu 4d、Si 2p 峰(分别对应 1136, 1062, 795,

780, 532, 287, 268, 135, 135, 92 eV, 见图 6a)。由于 Sr 3d 与 Eu 4d 能级重叠(Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 离子的 4d_{5/2}(或 4d_{3/2})对应的结合能电子峰分别为 135.3, 127.0 eV (或 140.5, 131.5 eV)^[18,19], Sr 3d 对应 135.7 eV^[20]), 因此 135 eV 附近超精细谱不适合鉴别 Eu 离子价态图 6b。可利用 Eu 3d 超精细谱分析图 6c~6e, 谱中发现有 1168 eV(Eu^{3+} 3d_{3/2})、1136 eV(Eu^{3+} 3d_{5/2})、1158 eV(Eu^{2+} 3d_{3/2})、1128 eV (Eu^{2+} 3d_{5/2})^[21] 4 个峰, 这表明($\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}$)_{1.95}- $\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 除 Eu^{2+} 外还存在 Eu^{3+} , 随着 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 转变 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 的 3d_{5/2} 强度积分面积比逐渐增大, 这说明其相转变有利于 Eu^{2+} 存在。

2.3.2 ESR 分析

Eu^{3+} 电子数目为奇数, 而 Eu^{2+} 电子数目为偶数(电子构型为 4f⁷, 基态为 $^8\text{S}_{7/2}$), 为顺磁性离子具有 ESR 谱^[22]。 Eu^{2+} 不是以自由离子形式存在的, 而是处在由配位体组成的晶体场中, 其晶体场的大小和对称性也强烈地影响 ESR 谱^[23]。在对称性较好其 $g=2$ 附近为一条线 ($<-1/2> \leftrightarrow <1/2>$ 共振), 而对称性较低时这一谱线则会发生劈裂, 在 200~350 mT X-波段内可能观测

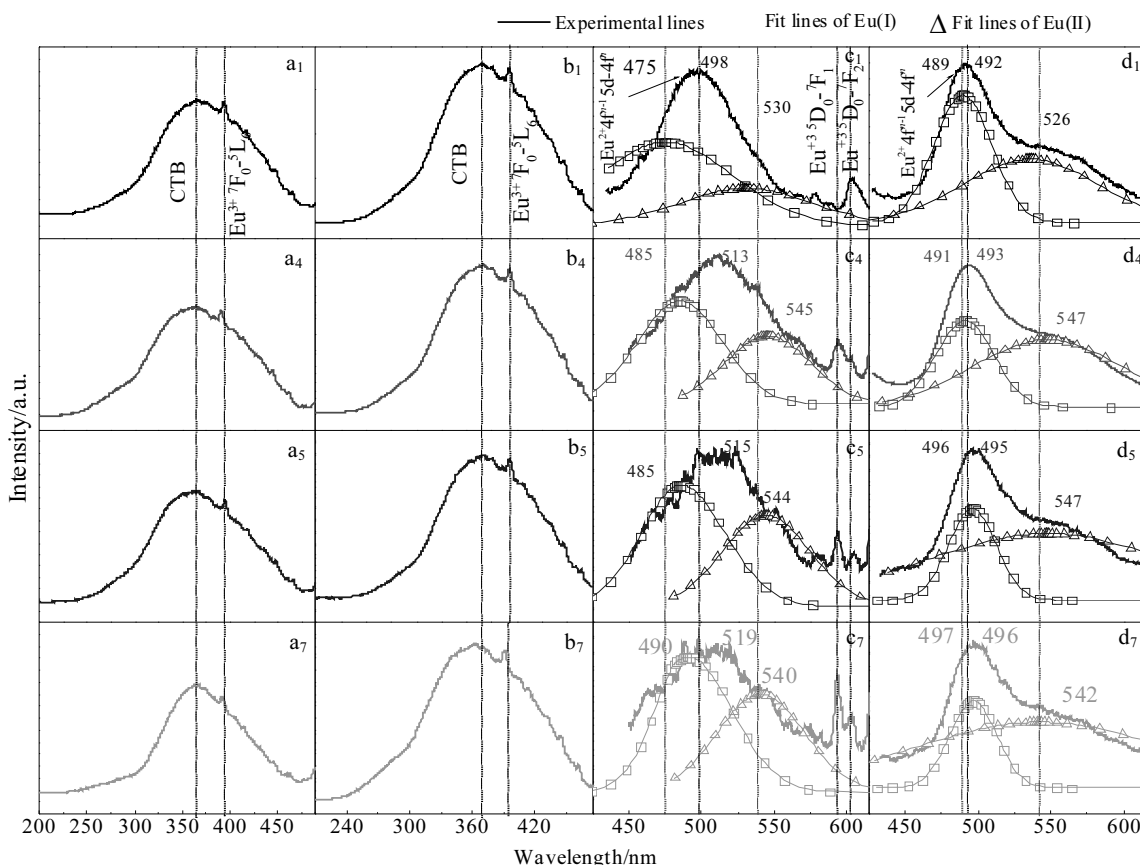
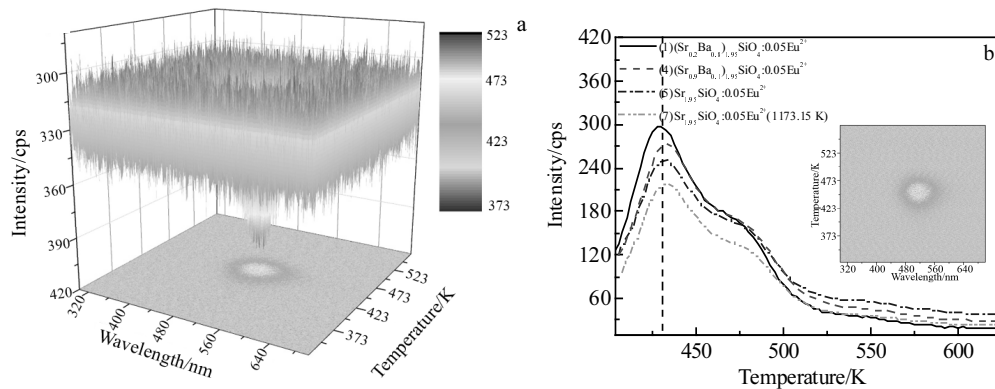
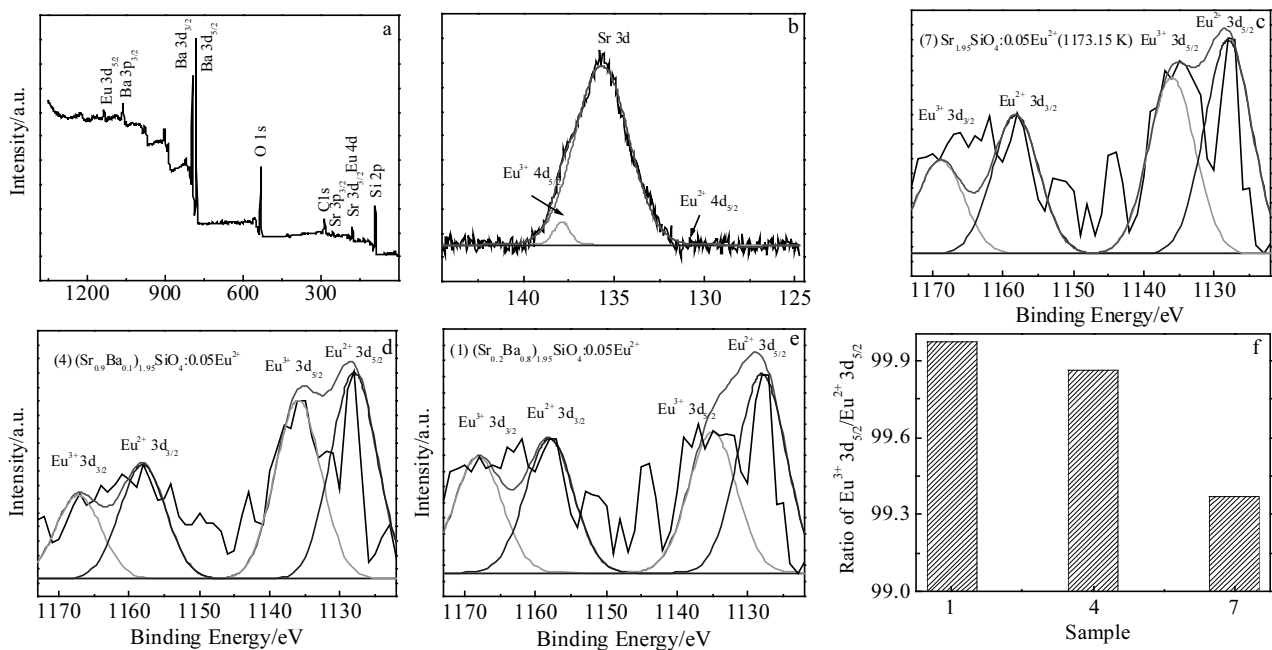
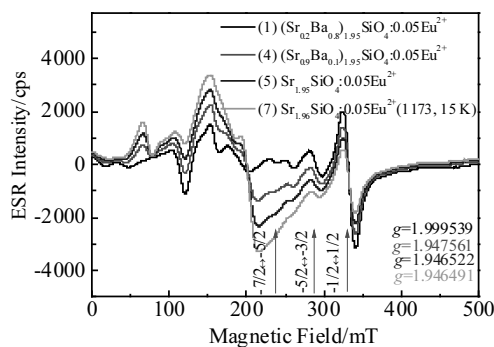


图 4 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x$)_{1.95} $\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉荧光光谱(1) ($\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}$)_{1.95} $\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}^{2+}$, (4) ($\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}$)_{1.95} $\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}^{2+}$, (5) $\text{Sr}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}^{2+}$, (7) $\text{Sr}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}^{2+}$ (1173.15 K)

Fig.4 Photoluminescence spectra of ($\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x$)_{1.95} $\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ phosphors: (a) $\lambda_{\text{em}}=515$ nm, (b) $\lambda_{\text{em}}=615$ nm, (c) $\lambda_{\text{ex}}=254$ nm, and (d) $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm

图 5 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉 3D 和 2D 的热释光谱Fig.5 3D (a) and 2D (b) thermoluminescence curves of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ phosphors图 6 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 荧光粉 XPS 谱和 Eu 4d, Sr 3d, Eu 3d 高分辨率 XPS 谱Fig.6 XPS survey (a) and Eu 4d, Sr 3d (b), Eu 3d (c-e) high resolution XPS spectra for $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ phosphors, (f) Ratio of $\text{Eu}^{3+} 3d_{5/2}/\text{Eu}^{2+} 3d_{5/2}$ 图 7 Eu^{2+} 离子 X-波段一阶偏导电子顺磁共振谱Fig.7 X-band first derivative absorption ESR spectra of Eu^{2+} ions

到 $\langle -7/2 \rangle \leftrightarrow \langle -5/2 \rangle$ 、 $\langle -5/2 \rangle \leftrightarrow \langle -3/2 \rangle$ 、 $\langle -3/2 \rangle \leftrightarrow \langle -1/2 \rangle$ 、 $\langle -1/2 \rangle \leftrightarrow \langle 1/2 \rangle$ 、 $\langle 1/2 \rangle \leftrightarrow \langle 3/2 \rangle$ 共振峰^[24,25]。由图 7 可见, Eu^{2+} 在 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 Ba_2SiO_4 相中 $\langle -1/2 \rangle \leftrightarrow \langle 1/2 \rangle$ 共振峰较为明显, 且可以观测到 $\langle -7/2 \rangle \leftrightarrow \langle -5/2 \rangle$ 、 $\langle -5/2 \rangle \leftrightarrow \langle -3/2 \rangle$ 共振。随着 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ 结构转变, $\langle -1/2 \rangle \leftrightarrow \langle 1/2 \rangle$ 其 g 值增大, 这说明基体相变有利于 Eu^{2+} 离子稳定。

3 结论

1) 物相分析表明: 未掺杂前 $\text{Sr}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ 为 $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 和 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 混合物, 随着温度升高前者含量增加后者减少; 随着小半径的 Mg^{2+} 掺入, 发生

α -Sr₂SiO₄+ β -Sr₂SiO₄(main)($x=0$) $\rightarrow$ α -Sr₂SiO₄(main)+ β -Sr₂SiO₄($x=0.05$) $\rightarrow$ α -Sr₂SiO₄(main)+ β -Mg₂SiO₄($0.05 < x < 0.1$)的相转变;随着大半径的 Ba²⁺掺入,发生 α -Sr₂SiO₄($x=0.1$) $\rightarrow$ α -Sr₂SiO₄+Ba₂SiO₄($0.1 < x < 0.8$) $\rightarrow$ Ba₂SiO₄($x=0.8$)的相转变;由此可见大、小半径离子掺杂都可以提高 α -Sr₂SiO₄ 相的稳定性,随着 Ba²⁺掺杂将促进 β -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ α -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ Ba₂SiO₄ 转变。

2) 红外光谱和拉曼光谱进一步分析表明, Si—O—Me(I)—O—Me(II) 链在 β -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ α -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ Ba₂SiO₄ 转变中逐渐由锯齿链变为平直链(对应 1765、1904 cm⁻¹ 拉曼振动)且 Me—O 键长略微增长(红外 1460 cm⁻¹, 拉曼 1487 cm⁻¹ $\rightarrow$ 1513 cm⁻¹)。

3) 光谱分析表明:样品在 254 nm (365 nm) 激发下有 Eu²⁺离子的 4fⁿ⁻¹5d $\rightarrow$ 4fⁿ 电子跃迁的绿光发射,且均 10 配位 Eu(I)和 9 配位 Eu(II) 2 个发光中心;随着 β -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ α -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ Ba₂SiO₄ 转变其发光强度增强且光谱整体蓝移; β -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ α -Sr₂SiO₄ 转变时 Eu(I) 发生光谱蓝移 Eu(II)发生红移而 α -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ Ba₂SiO₄ 时 Eu(I)、Eu(II)均发生蓝移,这是由 β -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ α -Sr₂SiO₄ 时 Si—O—Me(I)—O—Me(II)由锯齿形链成为平链且 Me—O 键拉长而 α -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ Ba₂SiO₄ 时仅是 Me—O 键拉长造成的。

4) 热释谱分析表明:Eu²⁺可形成缺陷能级(对应 428 K 能级的为 0.846 eV),随着 β -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ α -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ Ba₂SiO₄ 转变 Eu 缺陷能级逐渐减小,其热释峰温度略微降低;且光谱分析(有微弱的 595 和 615 nm,对应 ⁵D₀ $\rightarrow$ ⁷F_n($n=1, 2$)的电子跃迁)和热释谱分析(473 K 能级的对应的陷阱能级的为 0.948 eV)表明有少量的 Eu³⁺离子存在。XPS 分析中由于 Sr 3d 与 Eu 4d 能级重叠,常规的 Eu 4d 难以分析 Eu 离子价态,可利用 Eu 3d 来替代分析,随着 β -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ α -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ Ba₂SiO₄ 转变其 Eu²⁺/Eu³⁺的 3d_{5/2} 强度积分面积比逐渐增大, Eu 离子以 Eu²⁺存在的可能性增大。且 ESR 表明其 $\langle -1/2 \rangle \leftrightarrow \langle 1/2 \rangle$ 共振强度 g 值增大, Eu²⁺ 离子价态稳定性增强,这一结果与 XPS 分析一致。

5) 利用 Ba²⁺离子等价大半径离子掺杂 Sr₂SiO₄, 可以实现 β -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ α -Sr₂SiO₄ $\rightarrow$ Ba₂SiO₄ 相变调控,产生 Si—O—Me(I)—O—Me(II)链型及 Me—O 键长的变化,即调控 Eu 离子配位环境及价态(Eu²⁺/Eu³⁺比例),进而调节其绿色荧光发射强度和光谱发射波长。

参考文献 References

- [1] Hu Y, Zhuang W, Hao J *et al.* *Open Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2012(1): 6
- [2] Park J K, Lim M A, Kim C H *et al.* *Applied Physics Letters*[J],

2003, 82(5): 683

- [3] Nasir S S B, Yakura K, Horiuchi N *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2019, 133: 135
- [4] Lakshminarasimhan N, Varadaraju U V. *Materials Research Bulletin*[J], 2008, 43(11): 2946
- [5] Gupta S K, Sudarshan K, Sharma S K *et al.* *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2015, 618(1): 012 016
- [6] Catti M, Gazzoni G, Ivaldi G. *Acta Crystallographica Section C*[J], 2014, 39(1): 29
- [7] Fei M, Tian Y, Zhang Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 728: 231
- [8] Li X J, Hua Y J, Ma H P *et al.* *Rsc Advances*[J], 2015, 5(77): 62 659
- [9] Lee J H, Kim Y J. *Materials Science and Engineering B*[J], 2008, 146(1-3): 99
- [10] Han J K, Hannah M E, Piquette A *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2015, 161: 20
- [11] Song Z, Ding X, Yang S *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2014, 152: 199
- [12] Fields J M, Dear P S, Brwon J J. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1972, 55(12): 585
- [13] Nag A, Kutty T R N. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2004, 14(10): 1598
- [14] Ju L C, Cai C, Zhu Q Q *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2013, 24: 4516
- [15] Somani M, Saleem M, Mittal M *et al.* *Optik*[J], 2019, 182: 839
- [16] Prathibha B S, Chandrashekar M S, Naghabhushan B M *et al.* *International Journal of Innovations in Engineering and Technology*[J], 2015, 6(2): 190
- [17] Xie W, Zou C, Li S *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2018, 20: 13 983
- [18] Lu D Y, Li L P, Miao J P *et al.* *The Review of High Pressure Science and Technology*[J], 1998, 7: 1028
- [19] Vercaemst R, Poelman D, Fiermans L *et al.* *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 1995, 74(1): 45
- [20] Psiuk B, Szade J, Szot K. *Vacuum* [J], 2016, 131: 14
- [21] Shaat S K K, Swart H C, Ntwaeaborwa O M. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 2014, 197: 72
- [22] Singh N, Singh V, Sivaramaiah G *et al.* *Journal of Luminescence* [J], 2016, 178: 479
- [23] Muñoz P E, Rubio O J, Murrieta S H *et al.* *The Journal of Chemical Physics*[J], 1975, 62: 3416

- [24] Altshuler T S, Mironov V N, Zaripov M M. *Journal of Physics C: Solid State Physics*[J], 1982, 15(17): 3785
- [25] Gromovoj Y S, Plyatsko S V, Kostyunin G E. *Materials Letters*[J], 1992, 13(1): 18

Luminescent Spectra Regulation Mechanism of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ Phosphor Powders

Wang Yu, Luo Lan, Guo Rui, Zhang Pengpeng, Gao Mingyuan

(Key Laboratory of Lightweight and High Strength Structural Materials of Jiangxi Province, School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330001, China)

Abstract: The $(\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x)_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Eu}$ phosphor powders were synthesized by high temperature solid-state reaction. The effects of solid solution of large (Ba^{2+}) and small (Mg^{2+}) ions on the phase, the coordination crystal structure and the valence state of Eu ions were investigated firstly, and then regulation mechanism in the photoluminescence spectra was discussed. Results show that with increasing the temperature, $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ increases and $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ phase decreases in Sr_2SiO_4 powder. Mg^{2+} ion dopant can increase the stability of $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ phase. Ba^{2+} ion dopant can lead the phase transformation of $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 + \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 + \text{Ba}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$, in the sequence as $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, Ba_2SiO_4 , the Si–O–Me(I)–O–Me(II) chain changes from zigzag to straight chain, and the Me–O length increases. Under the excitation of 254 nm (365 nm), Eu-activated $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, and Ba_2SiO_4 powders have bright green fluorescence emission (in the same sequence, the intensity increases and the overall spectrum is slightly blue shifted) and weak red light emission. For $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, Eu (I) emission peak is blue-shifted while Eu (II) is red-shifted (Si–O–Me(I)–O–Me(II) chain changes from zigzag to straight, Me–O bond length increases). For $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$, both emission peaks of Eu (I) and Eu (II) are blue-shifted (Me–O bond length increases). In the thermoluminescence spectra, Eu^{2+} and Eu^{3+} defect energy levels exist in all these phosphors, and Eu^{2+} concentration looks larger. The high resolution XPS spectrum of Eu3d indicates that there are higher possibilities for Eu^{2+} in the sequence as $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$, which is confirmed by Eu ion ESR spectra. By Ba^{2+} ions solid solution into Sr_2SiO_4 crystal, phase transformation as of $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ occurs, achieving the adjustments in Si–O–Me(I)–O–Me(II) chain type and Me–O bond length, and thus leading to the regulation in the coordination environment and valence state ($\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ratio) of Eu ion, and emission wavelength and intensity.

Key word: crystal structure; photoluminescence spectra; X-ray photoelectron spectroscopy; electron spin resonance

Corresponding author: Luo Lan, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330001, P. R. China, E-mail: luolan1190@163.com, luolan1190@sina.com.cn