

doi:10.3788/gzxb20184708.0816001

Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂ : Eu^(2+,3+) 荧光粉的制备和发光性能

王飞^{1,2}

(1 安徽三联学院 实验中心, 合肥 230601)

(2 安徽大学 化学化工学院, 合肥 230601)

摘 要:采用高温固相法合成了 Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂ : Eu^(2+,3+) 荧光粉, X 射线粉末衍射数据分析结果表明, 试样为氧磷灰石结构, 属于六方晶系, 具有 P6₃/m(176) 空间点群结构. 荧光光谱分析结果表明, Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂ : Eu^(2+,3+) 激发光谱为位于 200~600 nm, 由 275 nm、336 nm 两个宽峰和 392 nm、461 nm、466 nm、523 nm 等锐线峰组成. 两个宽带激发峰可由 272 nm、300 nm、336 nm 三峰拟合而成, 峰面积比为 1:0.52:4.09. 272 nm、300 nm 峰归属于 Eu³⁺ 的电荷迁移激发跃迁态, 336 nm 峰来自 Eu²⁺ 的 f-d 跃迁. 在 393 nm 激发下, Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂ : Eu^(2+,3+) 发射光谱在 500~750 nm 范围内呈现多条锐线发射, 在 613 nm 处发射峰最强, 以电偶极跃迁⁵D₀→⁷F₂ 为主, Eu³⁺ 占据无反演对称中心格位. Eu³⁺ 磁偶极跃迁⁵D₀→⁷F₁ 处的峰可由 584.5 nm、588.5 nm、594 nm、597 nm 四峰拟合而成, 表明 Eu³⁺ 进入基质晶格中占据 4f(C₃) 和 6h(C_s) 两种格位. X 射线光电子能谱图分析结果表明, 试样中 Eu³⁺ 与 Eu²⁺ 的含量比接近 2 : 1. Eu²⁺ 与 Eu³⁺ 存在能量传递作用, 试样在紫外灯下照射呈现烛光黄色, 可用于 LED.

关键词:光电材料; 磷灰石结构; Eu^(2+,3+); 晶体结构; 发光性能; LED

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)08-0816001-8

Preparation and Luminescent Properties of Phosphor Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂ : Eu^(2+,3+)

WANG Fei^{1,2}

(1 Experimental Center, Anhui Sanlian University, Hefei 230601, China)

(2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract: A series of luminescence phosphors Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂ : Eu^(2+,3+) were prepared via solid-state reaction. The results of X-ray powder diffraction data analysis show that the fluorescent powder is apatite structure, belonging to the six square system, which has P6₃/m (176) space point group structure. The fluorescence spectra of the samples indicate that the excitation spectrum of Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂ : Eu^(2+,3+) is located at 200~600 nm, consisting of two broad peaks of 275 nm and 336 nm, as well as some other sharp peaks of 392 nm, 461 nm, 466 nm, 523 nm and so on. The two broadband excitation peaks can be fitted by three peaks of 272 nm, 300 nm and 336 nm, with a peak area ratio of 1:0.52:4.09. 272 nm and 300 nm belongs to the charge transport excited transition state of the Eu³⁺, and the 336 nm peak comes from the f-d transition of Eu²⁺. Under the excitation of 393 nm, the emission spectrum of Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂ : Eu^(2+,3+) in 500~750 nm shows many sharp lines with the maximum peak at 613 nm, belonging to⁵D₀→⁷F₁ of the electric dipole transition, and Eu³⁺ has occupied no inversion center of symmetry site. Eu³⁺ magnetic dipole transition from⁵D₀→⁷F₁ peak is fitted by four peaks of 584.5 nm, 588.5 nm, 594 nm, 597 nm, showing that the Eu³⁺ into the host lattice occupy 4f(C₃) and 6h(C_s) two case. The results of X-ray photoelectron spectroscopy analysis show that the ratio of Eu³⁺ and Eu²⁺ is close to 2 : 1 in the

基金项目:安徽省教育厅重点项目(No.KJ2016A893),安徽省高校优秀青年人才支持计划项目(No. gxyq2018126),安徽三联学院科研项目(Nos. KJZD2018004, 2015Z001, 2013Z001),安徽三联学院质量工程项目(Nos. 15zlgc008, 16zlgc060, 17zlgc030),国家级大学生创新创业项目(No. 201710959055)资助

第一作者:王飞(1985-),男,副教授,博士,主要研究方向为光电材料. Email:wangfchina@163.com

收稿日期:2018-02-09; **录用日期:**2018-04-13

<http://www.photon.ac.cn>

sample. There is energy transfer between Eu^{2+} and Eu^{3+} . The sample is irradiated with an ultraviolet lamp, showing a color of candlelight yellow, which has the value of application of LED.

Key words: Photoelectric material; Apatite structure; $\text{Eu}^{(2+,3+)}$; Crystal structure; Luminescent properties; LED

OCIS Codes: 160.2540; 160.4760; 160.5690; 220.4241; 240.6490

0 引言

自 1942 年荧光灯粉 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2$ 问世以来,具有磷灰石结构的化合物作为发光材料的基质被广泛应用^[1-3],氧基磷灰石硅酸盐是各种稀土离子、类汞离子和过渡金属离子发光的良好基质.氧基磷灰石硅酸盐是一个巨大的化合物家族,属于六方晶系,空间群 $\text{P}6_3/\text{m}$ 或 $\text{P}-3$.在氧基磷灰石硅酸盐结构中,金属阳离子占据非等价的两种格位,分别对应着 4f 格位和 6h 格位.占据 4f 格位的阳离子具有 C_3 对称性,与 9 个硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 中的顶点氧离子配位,而占据 6h 格位的阳离子具有 C_s 对称性,与 7 个氧离子配位,其中 6 个氧离子来自于 $[\text{SiO}_4]$ 中的顶点氧,其中 1 个氧离子沿着 z 轴方向位于准六元环孔道内,不与硅原子构成 $[\text{SiO}_4]$,而单独存在,被称为自由氧.中子衍射研究结果显示, $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 中 4f 位置被 Sr^{2+} 和 La^{3+} 按 1:1 原子比完全占据,6h 位置完全被 La^{3+} 占据^[4-5].

针对氧基磷灰石硅酸盐为基质的荧光粉, XIE M B 等系统研究了 Ce^{3+} 掺杂 $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 荧光粉,结果表明 Ce^{3+} 存在 380 nm 和 430 nm 两种发光中心^[6]; GUO Q 在 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺杂 $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 基质中,发现了 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 存在能量传递,制成单一组分的白色荧光粉^[7-8]; QUE M D 等制备了三价稀土离子掺杂的 $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ 荧光粉,在紫外线的激发下, $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) 分别显示红色、绿色、黄色、橙色、紫色^[9]; GATTUPLLI M R 用溶胶-凝胶法合成 $\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$)^[10],并讨论了双掺杂和三掺杂不同稀土离子之间的能量传递,目前对氧磷灰石荧光粉的研究主要集中在三价稀土离子的发光行为和不同离子之间的能量传递上,对于 $\text{Eu}^{2+,3+}$ 在磷灰石基质中的发光特性和能量传递的研究报道很少.

本文采用高温固相合成法,通过控制合成条件部分还原 Eu^{3+} ,形成 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 共激活的 $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 基质,利用粉末衍射数据进行全谱拟合计算晶体学参数,系统分析了试样的荧光光谱特性.

1 实验

1.1 试样合成

采用高温固相反应法合成试样,按化学式 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 设计配方,准确称量各原料 $\text{SrCO}_3(\text{AR})$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3(99.9\%)$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{AR})$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3(99.99\%)$,加入适量的助熔剂 $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{GR})$.将各原料置于玛瑙研钵内,加入适量无水乙醇充分研磨均匀后,装入刚玉坩埚内,在马弗炉内于 1 000 °C 下,利用颗粒碳粉制造弱还原气氛,预烧 4 h.随炉膛降至室温,将样品取出研细,再次至于 1300 °C 弱还原气氛下恒温 7 h,随炉冷却,研磨即得试样.

1.2 物相分析和荧光光谱的测定

用 D8 Advance X 射线粉末衍射仪(Bruker)采集试样的粉末衍射数据,收集条件为 $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压为 40 kV,电流为 40 mA,发散狭缝为 1 mm,防散射狭缝为 1 mm,接收狭缝为 0.1 mm,用固体探测器收集数据,步进扫描,步长为 $0.02^\circ/\text{step}$,步速为 5 s/step, 2θ 范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$,利用标准 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 校正衍射峰.用 EVA 软件分析物相组成(PDF-2, 2003),用 Maud(2.14)软件全谱拟合法分析晶体学参数.

用 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪测得试样的 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).单色 $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$)光源, X 射线束斑为 500 μm ,功率为 150 W,能量分析器固定透过能为 30 eV,利用 $\text{C}1s$ 峰(284.8 eV)定标元素的电子结合能.

用 FluoroMax-4(HORIBA Jobin Yvon)荧光光谱仪测定试样的室温激发光谱和发射光谱,激发光源为氙灯,功率为 150 W,扫描速度为 $0.5\ \text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$,激发狭缝带宽为 0.5 nm,发射狭缝带宽为 0.5 nm.

2 结果与讨论

2.1 物相分析和晶胞参数

图1是Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂·Eu_{0.1}^(2+,3+) 荧光粉的X射线衍射图.样品的粉末衍射数据与PDF卡片Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂(JCPDS No.29-337)基本吻合,只在24°和27°附近存在很弱的杂相峰,说明试样为氧磷灰石结构,属于六方晶系,空间群为P6₃/m(176).根据试样的粉末衍射数据,利用Maud(2.14)软件全谱拟合计算得到试样Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂·Eu_{0.1}^(2+,3+)的晶胞参数为 $a=0.9683\text{ nm}$, $c=0.7218\text{ nm}$, $V=0.5861\text{ nm}^3$, $Z=1$,与Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂(JCPDS No.29-337)相比, a 、 c 、 V 分别增加了0.0032 nm、0.0067 nm、0.0093 nm³.由于Sr²⁺半径(0.131 nm,配位数CN=9)比Ca²⁺半径(0.106 nm,CN=9)大^[11],晶面间距 d 增大,造成试样的晶胞参数增加,而Eu²⁺的半径(0.130 nm)与Sr²⁺半径(0.131 nm)非常相近,Eu²⁺取代Sr²⁺进入基质格位后引起晶格轻微畸变,未造成试样的晶体结构变化.

根据氧磷灰石结构Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂的标准晶体结构模型数据^[4],利用Diamond(3.1)软件作图可知,基质中的硅原子与氧原子构成硅氧四面体[SiO₄],形成的[SiO₄]构成骨架结构,而碱土金属离子Ca²⁺和稀土金属离子La³⁺均填充于[SiO₄]骨架间隙中,从图2中可以看出,沿 c 轴方向金属离子排列密度最大,沿 a 轴方向金属离子排列密度较小,因此当Sr²⁺取代Ca²⁺形成Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂晶体,晶胞参数 c 增加较明显,而晶胞参数 a 增加较小.

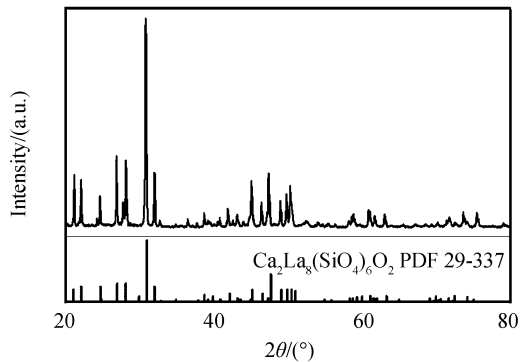


图1 Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂·Eu_{0.1}^(2+,3+)的XRD图谱
Fig.1 XRD pattern of Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂·Eu_{0.1}^(2+,3+) phosphor

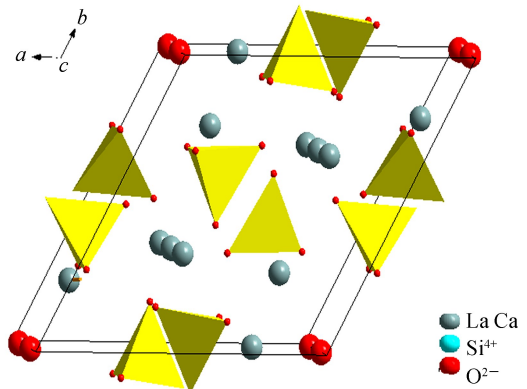


图2 Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂的晶体结构示意图
Fig.2 Schematic of crystal structures of Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂

2.2 铕的化学状态

Eu是一种重要的发光离子,同时存在+2价和+3价两种价态^[12],在基质中呈现出完全不同的发光特性,为了确定在弱还原气氛下制备的荧光体中不同价态的铕离子含量,测定了还原试样中铕的XPS谱,并对XPS谱中铕4d能级谱峰进行分峰拟合,结果表明铕4d能级谱峰可由129.85 eV、131.68 eV、136.03 eV和141.05 eV四个光电子峰拟合而成,分别归属于Eu²⁺4d_{5/2}、Eu²⁺4d_{3/2}、Eu³⁺4d_{5/2}和Eu³⁺4d_{3/2}的轨道自旋分裂电子结合能,如图3.铕4d能级各轨道的电子结合能 E_b 见表1,其中Eu²⁺4d_{5/2}电子结合能比Eu²⁺4d_{3/2}大1.83 eV,Eu³⁺4d_{5/2}电子结合能比Eu³⁺4d_{3/2}大5.02 eV,与相关文献^[13-14]中报道结果基本一致.Eu³⁺4d_{5/2}与Eu²⁺4d_{5/2}的电子结合能强度比为1.98:1,而Eu³⁺4d_{3/2}与Eu²⁺4d_{3/2}的电子结合能强度比为1.93:1.可以推测还原试样中Eu³⁺与Eu²⁺的含量比接近于2:1.

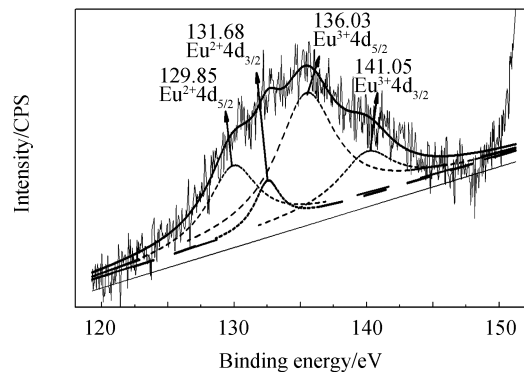


图3 试样Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂·Eu_{0.1}^(2+,3+)中Eu 4d态的XPS
Fig.3 XPS spectrum of Eu 4d in phosphor Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂·Eu_{0.1}^(2+,3+)

表 1 铕 4d 的电子结合能
Table 1 Binding energies of Eu 4d

	Eu ²⁺ 4d _{5/2}	Eu ²⁺ 4d _{3/2}	Eu ³⁺ 4d _{5/2}	Eu ³⁺ 4d _{3/2}
E _b /eV	129.85	131.68	136.03	141.05
Area	774.09	271.95	1 537.99	526.01

2.3 Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂:Eu_{0.1}^(2+,3+) 的荧光光谱特性

在 613 nm 监控下,获得未还原试样 Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂:Eu_{0.1}³⁺ 激发光谱,如图 4(a),激发光谱由 210~350 nm 的宽带和 350~600 nm 范围内的一系列锐线峰组成.表观峰值为 290 nm 的宽带是由 O²⁻ 的 2p 轨道到 Eu³⁺ 的 4f 轨道的电荷迁移态(Charge Transfer State,CTS)所产生,对该 CTS 宽带进行高斯函数分峰拟合,可得其由 272 nm 和 294 nm 处两拟合峰组成,表明 Eu³⁺ 在基质 Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂ 存在两种发光中心,即 Eu³⁺ 占据具有 C₃ 对称性的九配位 4f 格位和具有 C_s 对称性七配位的 6h 格位两种不同格位,这与氧磷灰石中阳离子所占据的基质晶体格位相符.

在 622.5 nm 监控下,获得试样 Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂:Eu_{0.1}^(2+,3+) 的位于 200~600 nm 区间的激发光谱,如图 4(b),激发光谱由 275 nm、336 nm 两个宽峰和 392 nm、461 nm、466 nm、523 nm 等锐线峰组成.两个宽带激发峰利用 Gaussian 曲线拟合,可得 272 nm、300 nm、336 nm 三拟合峰,300 nm 的拟合峰被 336 nm 处宽拟合峰覆盖,三个拟合峰的积分面积比为 1:0.52:4.09.根据拟合峰的峰位,272 nm、300 nm 峰处于较高能级位置,归属于 Eu³⁺ 的 CTS^[15],而 336 nm 处的激发带应该来自 Eu²⁺ 的 f-d 跃迁,在还原试样 Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂:Eu_{0.1}^(2+,3+) 激发光谱出现 Eu²⁺ 的 f-d 跃迁,充分表明荧光体激活剂铕已经部分还原成 Eu²⁺,该结果与图 3 分析结果一致.在 370~600 nm 范围内出现的几组锐线峰,来自于 Eu³⁺ 的 f→f 跃迁^[16-17],分别归属于 392 nm(⁷F₀→⁵L₆)、461 nm(⁷F₀→⁵D₂)、466 nm(⁷F₁→⁵D₂)、532 nm(⁷F₀→⁵D₁,⁷F₁→⁵D₁).从 Eu²⁺ 的激发峰的位置(260~420 nm)可以看出,试样 Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂:Eu_{0.1}^(2+,3+) 可以被紫外 LED 芯片有效激发,该系列荧光粉可应用于 LEDs 中.

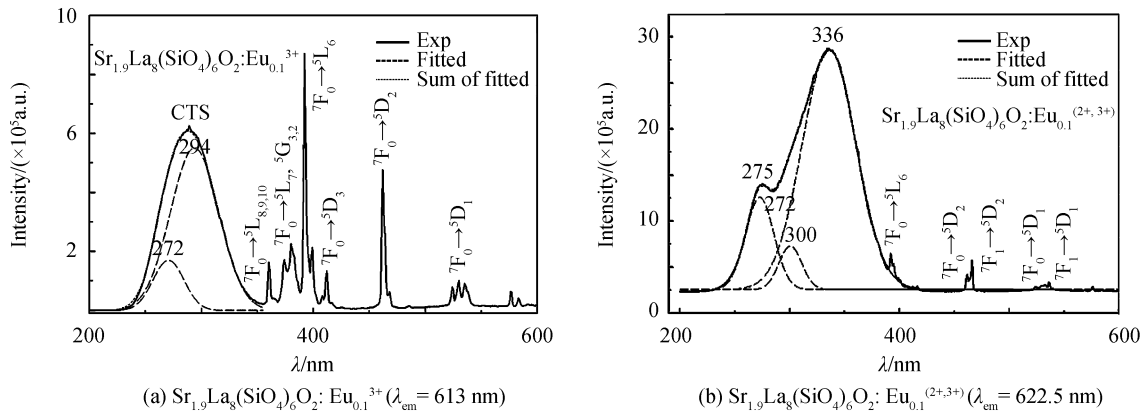


图 4 Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂:Eu_{0.1}³⁺ 和 Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂:Eu_{0.1}^(2+,3+) 的激发光谱

Fig.4 Excitation spectra of Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂:Eu_{0.1}³⁺ and Sr_{1.9}La₈(SiO₄)₆O₂:Eu_{0.1}^(2+,3+) phosphor

用 392 nm 激发 Eu³⁺ (⁵L₆) 得到发射光谱,如图 5.荧光发射光谱中的各锐线峰归属为:537 nm(⁵D₁→⁷F₁)、554 nm(⁵D₁→⁷F₂)、576.5 nm(⁵D₀→⁷F₀)、650 nm(⁵D₀→⁷F₃)、701.5 nm(⁵D₀→⁷F₄)、其中 584.5 nm、588.5 nm、596 nm 均归属于 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₁的跃迁,613 nm、622 nm 均归属于 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂的跃迁,各峰的跃迁强度比见表 2.从图 5 中可以看出,红色波长的 613 nm⁵D₁→⁷F₂的跃迁在⁵D₁→⁷F₁的跃迁中强度最大,其次是橙色波长的 588.5 nm (⁵D₀→⁷F₁)处发射峰的强度.根据磁偶极和电偶极的跃迁选择原则可知,当 Eu³⁺ 占据基质晶体中反演对称中心格位时,以磁偶极跃迁⁵D₀→⁷F₁的 588.5 nm 橙色区光为主;当 Eu³⁺ 占据基质晶体中偏离反演对称中心格位时,由于在 4f 组态中混入了相反宇称的组态,使得晶体中的宇称选择规则放宽,出现电偶极跃迁⁵D₀→⁷F₂的 613 nm 红色区光,以电偶极跃迁⁵D₀→⁷F₂发射红光为主^[18].Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂基质中的 Eu³⁺ 的电偶极跃迁⁵D₀→⁷F₂占主导地位,说明 Eu³⁺ 占据无反演对称中心格位.拟合 Eu³⁺ 磁偶极跃迁⁵D₀→⁷F₁谱线,如图 6,光谱中⁵D₀→⁷F₁跃迁产生的发射峰可由 4 个 Gaussian 曲线拟合而

成,拟合峰位分别是 584.5 nm、588.5 nm、594 nm、597 nm.在晶体中稀土离子的光谱支项 $^{2S+1}L_J$ 因晶体场作用产生能级劈裂,理论上 7F_1 在任何晶体环境中只会产生三个 Stark 能级,即应该只出现三个峰位,因此可以得出, Eu^{3+} 在晶格中占据两种格位.氧磷灰石结构中阳离子的格位为 $4f(C_3)$ 和 $6h(C_2)$,所以可以认为 Eu^{3+} 同时进入 $4f$ 格位和 $6h$ 格位,产生两种发光中心,这两种发光中心所发不同波长光相互叠加,使其呈现成不对称的四个峰.

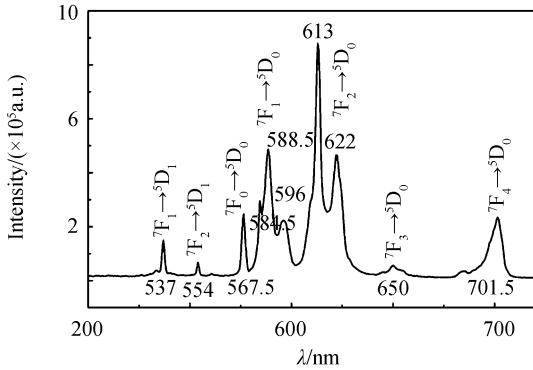


图 5 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 392 \text{ nm}$)

Fig.5 Emission spectra of $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ phosphor excited at 392 nm

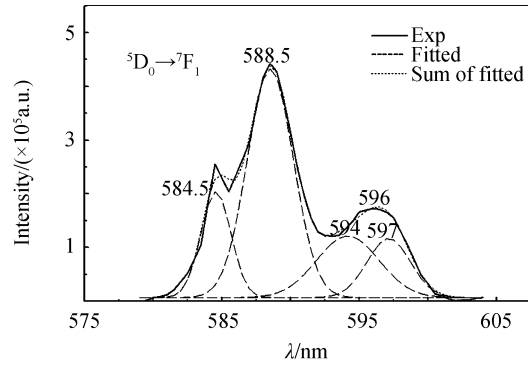


图 6 拟合 Eu^{3+} 磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

Fig.6 Fitted $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ magnetic dipole transition of Eu^{3+}

表 2 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 的发射光谱的峰组成、跃迁强度及比值 ($\lambda_{\text{ex}} = 392 \text{ nm}$)

Table 2 Peak composition, transition intensity, and ratio of emission spectra of $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 392 \text{ nm}$)

Peak position/nm	537	554	576.5	588.5	596	613	622
Intensity / ($\times 10^5$)	1.50	0.674	2.47	4.87	2.23	8.79	4.66
Intensity ratio	32.1	14.5	53.0	105	47.8	189	100

2.4 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 的能量传递机理

用 336 nm 激发 Eu^{2+} 得到的发射光谱为一组强锐线谱,如图 7(a),这与 Eu^{2+} 的允许电偶极跃迁发射宽带谱不符,表明 Eu^{2+} 将能量传递于 Eu^{3+} ,因此未观察到 Eu^{2+} 的宽带发射峰.锐线峰的峰位分别为 537 nm、554 nm 的跃迁、584.5 nm、593 nm、613 nm、622.5 nm、703 nm,其中 537 nm、584.5 nm、622.5 nm 峰强度相近,622.5 nm 峰值最大.各个峰的跃迁强度见表 3.

用 275 nm 激发激发 Eu^{3+} CTS 得到发射光谱如图 7(b),电荷迁移带与 Eu^{2+} 的发射光谱组成非常相似,峰的个数、跃迁强度比(表 4)没有明显差别,发射光谱中看到 5D_1 与 5D_0 的竞争发射.各发射峰的跃迁能级见表 5.

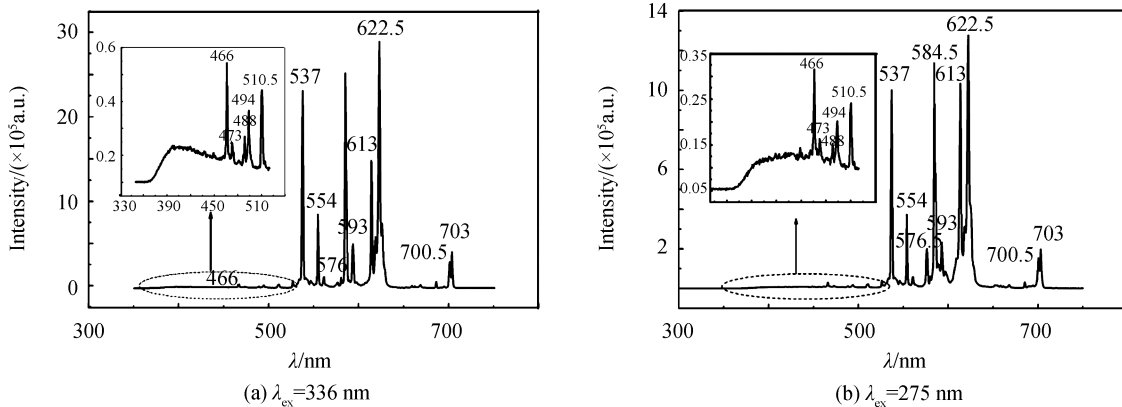


图 7 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 的发射光谱

Fig.7 Emission spectra of $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ phosphor

由图表可知,在 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 试样中, Eu^{3+} 的 5D_1 发射强过 5D_0 发射.能量传递的机理为:激发 Eu^{3+} 的 CTS 和 Eu^{2+} ,发射光谱在 350~540 nm 范围均出现一个较小的宽带峰,发射峰位置位于 410 nm 处,如图 7,该发射属于 Eu^{2+} 的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 能级跃迁,是电偶极跃迁,激发 Eu^{2+} 和 CTS,同时都能产

生 Eu^{2+} 的发射光谱.而 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 跃迁激发能级, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 等均在 350~520 nm 范围内,所以 Eu^{2+} 的发射能级覆盖了 Eu^{3+} 的激发能级, Eu^{2+} 可以有效敏化 Eu^{3+} . Eu^{2+} 的发射峰强度低,峰形矮平,说明 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 能量传递效率很高,敏化作用明显.激发 CTS,激发能通过 Eu^{2+} 传递给 Eu^{3+} ,产生 ${}^5\text{D}_1$ 发射.而在磷灰石基质中^[19-20],纯的 Eu^{3+} 激活的氧磷灰石的 CTS 的峰高一般略高或低于 $\text{Eu}^{3+} ({}^5\text{L}_6)$,远远没有本实验的差距大,说明 Eu^{2+} 的存在促进了 CTS 的激发效率.

表 3 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 的发射光谱的峰组成、跃迁强度以及比值($\lambda_{\text{ex}}=336 \text{ nm}$)

Table 3 Peak composition, transition intensity, and ratio of emission spectra of $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ ($\lambda_{\text{ex}}=336 \text{ nm}$)

Peak position/nm	537	554	576	584.5	593	613.5	622.5
Intensity/ $(\times 10^5)$	23.3	8.69	0.688	25.4	5.21	15.0	29.1
Intensity ratio	80.0	29.9	2.4	87.3	17.9	51.7	100

表 4 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 的发射光谱的峰组成、跃迁强度以及比值($\lambda_{\text{ex}}=275 \text{ nm}$)

Table 4 Peak composition, transition intensity, and ratio of emission spectra of $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ ($\lambda_{\text{ex}}=275 \text{ nm}$)

Peak position/nm	537	554	576.5	584.5	593	613	622.5
Intensity/ $(\times 10^5)$	10.0	3.67	2.00	11.4	2.32	10.3	12.8
Intensity ratio	78.5	28.7	15.7	89.2	18.2	81.0	100

表 5 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 的跃迁能级($\lambda_{\text{ex}}=275 \text{ nm}$)

Table 5 Transition energy levels of $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ ($\lambda_{\text{ex}}=275 \text{ nm}$)

Emission/nm	Transitions
466.5	${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
494	${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_2$
510.5, 526	${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$
537	${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
554	${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$
561	${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_5$
576, 580	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$
584.5	${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3, {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
588.5, 593, 596	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
613, 618	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$
622.5	${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4, {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$
650	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$
685, 700.5, 703	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$

用 576.5 nm 激发 $\text{Eu}^{3+} ({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0)$ 得到发射光谱如图 8,发射光谱中只能得到 ${}^5\text{D}_0$ 跃迁.622.5 nm 峰分裂为 621 nm 和 624 nm 两个峰,613 nm 峰强度最强.由图 5 和图 7(a)可知,激发 $\text{Eu}^{3+} ({}^5\text{L}_6)$,发射光谱中同时出现 ${}^5\text{D}_1$ 与 ${}^5\text{D}_0$ 发射,峰位为 537 nm、554 nm 归属于 ${}^5\text{D}_1$ 发射,峰位为 576.5 nm、584.5 nm、588.5 nm、596 nm、613 nm、622 nm、650 nm 和 701.5 nm 属于 ${}^5\text{D}_0$ 发射.相比 ${}^5\text{D}_0$ 发射, ${}^5\text{D}_1$ 发射非常弱.激发 Eu^{2+} ,归属于 ${}^5\text{D}_1$ 发射的 537 nm、554 nm 相对强度变大,归属于 ${}^5\text{D}_0$ 发射的 576.5 nm、596 nm、613 nm 相对强度变小,但是同样属于 ${}^5\text{D}_0$ 发射的 584.5 nm 和 622.5 nm 的相对强度却变大,其中 622.5 nm 的强度最大(表 2、3),据此现象可以得出

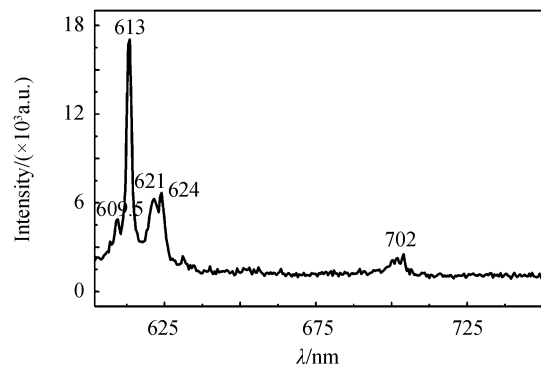


图 8 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=576.5 \text{ nm}$)

Fig.8 Emission spectra of $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ phosphor excited at 576.5 nm

${}^5\text{D}_0$ 发射的 584.5 nm 和 622.5 nm 可能同时也来自于 ${}^5\text{D}_1$ 发射,而且以 ${}^5\text{D}_1$ 跃迁为主, ${}^5\text{D}_1$ 发射比 ${}^5\text{D}_0$ 发射强.所以,激发 Eu^{2+} ,图 7(a)发射光谱中不仅产生强的 ${}^5\text{D}_0$ 发射,同时也产生了少有的 ${}^5\text{D}_1$ 强发射,并且 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 的

发射强过 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 这个实验现象很少见到. 根据光谱跃迁机理, $^5\text{D}_1$ 与 $^5\text{D}_0$ 的能级差不大, 且 $^5\text{D}_1$ 激发态能级的寿命非常短, 很少能见到有效的发射, 大多都是弛豫到 $^5\text{D}_0$, 再产生发射, 所以常温下观察到的基本上为 $^5\text{D}_0$ 发射, 而本实验现象能同时看到 $^5\text{D}_1$ 与 $^5\text{D}_0$ 的竞争发射.

2.5 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 的色坐标

利用 CIE1931 色坐标软件, 根据试样 $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}^{(2+,3+)}$ 的荧光发射光谱数据, 分别计算出试样在 392 nm 和 275 nm 激发下的色坐标为 (0.5426, 0.3638)、(0.5663, 0.3802), 色温为 2094 K、2145 K, 如图 9. 试样在紫外线 254 nm 照射下, 呈现出明亮的烛光黄色.

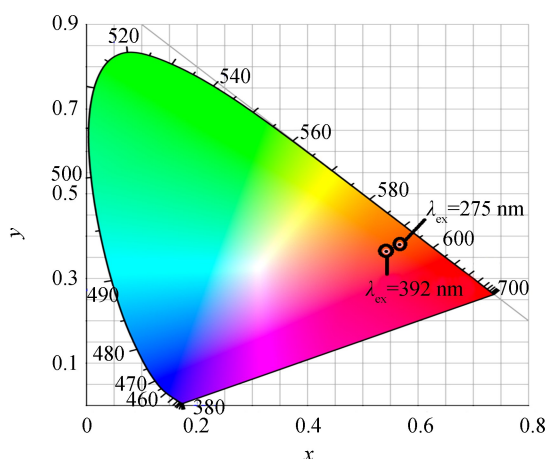


图 9 $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$ 的色坐标

Fig.9 Color coordinate of sample $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}_{0.1}^{(2+,3+)}$

3 结论

采用高温固相法合成的 $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}^{(2+,3+)}$ 荧光粉为氧磷灰石结构, 属于六方晶系, 具有 $\text{P6}_3/\text{m}(176)$ 空间点群结构, 晶格参数为 $a=0.9683 \text{ nm}$, $c=0.7218 \text{ nm}$, $V=0.5861 \text{ nm}^3$.

$\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}^{(2+,3+)}$ 激发光谱为位于 200~600 nm 的宽带谱, 可由 3 个峰拟合而成, 其中 272 nm 和 300 nm 归属于 Eu^{3+} 的电荷迁移带, 336 nm 归属于 Eu^{2+} 的 d-f 跃迁; 激发 Eu^{2+} 或 Eu^{3+} 的电荷迁移带, 发射光谱均为一组强锐线谱, 不仅得到 Eu^{3+} 的特征 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 发射, 还得到了新奇的 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 强发射, 出现了 $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 发射, 并且 $^5\text{D}_1$ 的发射强于 $^5\text{D}_0$. 在 613 nm 处发射峰最强, 以电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 为主, Eu^{3+} 占据无反演对称中心格位. Eu^{3+} 磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 处峰可由 584.5 nm、588.5 nm、594 nm、597 nm 四峰拟合而成, 表明 Eu^{3+} 进入基质晶格中占据 $4f(\text{C}_3)$ 和 $6h(\text{C}_s)$ 两种格位.

$\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}^{(2+,3+)}$ 中能量传递途径为: 1) Eu^{2+} 直接传递能量来敏化 Eu^{3+} ; 2) 电荷迁移带的激发能通过 Eu^{2+} 传递给 Eu^{3+} . 这两者均产生 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_1$ 与 $^5\text{D}_0$ 竞争发射, 可以被紫外 LED 芯片有效激发. 该系列荧光粉可用于 LEDs.

参考文献

- [1] WANG C H, GUID Y, QIN R, *et al.* Site and local structure of activator Eu^{2+} in phosphor $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_{12} : x\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, **206**(10): 69-74.
- [2] SHANG M M, LI G G, GENG D L, *et al.* Blue emitting $\text{Ca}_9\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ phosphors with high color purity and brightness for white LED: soft-chemical synthesis, luminescence and energy transfer properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2012, **116**(18): 10222-10231.
- [3] SOBIERAJSKA P, ZAWISZA K, KOWALSKI R M, *et al.* Preparation of up-converting nano-biphasic calcium phosphate [J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(48): 30086-30095.
- [4] SCHROEDER L. W, MATHEW M. Cation ordering in $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, **26**(4): 383-387.
- [5] BHARAT L K, DUGASANI S R, SEETA R R G *et al.* Preparation of Eu^{3+} ions activated $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oxyapatite nanophosphors through two-step surfactant-free method and their optical and electrical properties [J]. *Nanotechnology*, 2017, **28**(37): 375601.
- [6] XIE M B, ZHU G X, LI D Y, *et al.* Site occupancy and spectroscopic properties of Ce^{3+} in $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ under

- ultraviolet excitation[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, **181** (1):327-331.
- [7] GUO Q, LIAO L, MEI L, *et al.* ChemInform abstract: Color-tunable photoluminescence phosphors of Ce³⁺ and Tb³⁺ Co-doped Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂ for UV w-LEDs[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, **46**(14):149-154.
- [8] LIU H K, GU W L, HAI Y, *et al.* Facile combustion synthesis and photoluminescence properties of Ce³⁺ doped Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂ phosphors[J]. *Optical Materials*, 2015, **42**(4):553-555.
- [9] QUE M D, CI Z P, WANG Y H, *et al.* Synthesis and luminescent properties of Ca₂La₈(GeO₄)₆O₂:RE³⁺ (RE³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺) phosphors[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, **144** (12):64-68.
- [10] GATTUPLI M R, RAJU G S R, HUSSAIN S K, *et al.* Tunable emissions via the white region from Sr₂Gd₈(SiO₄)₆O₂:RE³⁺ (RE³⁺: Dy³⁺, Tm³⁺, Eu³⁺) phosphors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, **40**(7):6214-6227.
- [11] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica*, 2015, **32**(1-2):751-767.
- [12] WANG Yan, LIN Zhen-xu, SONG Jie, *et al.* Excitation mechanism of Eu³⁺ photoluminescence from Eu doped silicon oxycarbide film[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, **38**(8):1010-1014.
王岩, 林圳旭, 宋捷, 等. Eu 掺杂 SiC_xO_y 薄膜的 Eu³⁺ 发光机制[J]. 发光学报, 2017, **38**(8):1010-1014.
- [13] MERCIER F, ALLIOT C, BION L, *et al.* XPS study of Eu(III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds Eu_mX_xO_y [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2006, **150** (1):21-26.
- [14] VERCAEMST R, POELMAN D, FIERMANS L, *et al.* A detailed XPS study of the rare earth compounds EuS and EuF₃ [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1995, **74**(1):45-56.
- [15] BLASSE G, GSCHNEIDNER K A, EYRING L, Handbook on the physics and chemistry of rare earths [M]. North-Holland, Amsterdam, 1979, **34**:237.
- [16] LIU L, CHEN X. Energy levels fluorescence lifetime and Judd-Ofelt parameters of Eu³⁺ in Gd₂O₃ nanocrystals [J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(25):8988-8999.
- [17] CHAMBERS M D, ROUSSEVE P A, CLARKE D R. Decay pathway and high-temperature luminescence of Eu³⁺ in Ca₂Gd₈Si₆O₂₆ [J]. *Journal of Luminescence*, 2009, **129**(10):263-269.
- [18] WANG Fei, TIAN Yi-guang, ZHANG Qiao. Preparation and luminescent properties of red phosphor SrAl₂Si₂O₈:Eu³⁺, Li⁺ for white LED [J]. *Journal of Optoelectronics • Laser*, 2015, **26**(8):1520-1525.
王飞, 田一光, 张乔. 用于白光 LED 的红色荧光粉 SrAl₂Si₂O₈:Eu³⁺, Li⁺ 的制备和发光性能研究 [J]. 光电子 • 激光, 2015, **26**(8):1520-1525.
- [19] YAMADA K, OHTA M, TAGUCHI T. Ca(Eu_{1-x}La_x)₄SiO₁₃ Red phosphor and its application to three-band-type white LEDs [J]. *The Illuminating Engineering Institute of Japan*, 2004, **88**(5):297-303.
- [20] MIKHAIL G Z, VLADISLAV G I, SERGEY Y S, *et al.* Nanophosphors with partially polymerized SiO₄ tetrahedra produced by evaporation of Ca₂Y₈(SiO₄)₆O₂:Eu polycrystals [J]. *American Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2017, **2**(2):28-31.

Foundation item: The Key Projects of the Department of Education of Anhui Province (No. KJ2016A893), the Support Project for Outstanding Young Talents in Colleges and Universities of Anhui Province (No. gxyq2018126), the Scientific Research Project of Anhui Sanlian University (Nos. KJZD2018004, 2015Z001, 2013Z001), the Quality Engineering Project Anhui Sanlian University (Nos. 15zlgc008, 16zlgc060, 17zlgc030), and the Innovative Entrepreneurship Training Project for College Students (No. 201710959055)

引用格式: WANG Fei. Preparation and Luminescent Properties of Phosphor Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂:Eu^(2+,3+) [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8):0816001

王飞. Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂:Eu^(2+,3+) 荧光粉的制备和发光性能 [J]. 光子学报, 2018, **47**(8):0816001