

(Mg_{1-x-y}Ba_xSr_y)_{1.95}SiO₄ : 0.05Eu 荧光粉的光谱研究及 紫外激发色像图建立

孙传耀¹, 罗 岚^{1, 2*}, 汪 雨¹, 郭 锐¹, 张远博¹

1. 南昌大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330001

2. 南昌大学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了新型(Mg_{1-x-y}Ba_xSr_y)_{1.95}SiO₄ : 0.05Eu 荧光粉, 其中包括 3 个二元碱土离子配比系列和 3 个代表性三元碱土离子配比系列(Ba 不变而 Mg/Sr 比连续变化、Mg/Sr 比不变而 Ba 含量连续变化)共计 6 个系列, 并研究其光谱性能(激发谱和发射谱)、紫外(254 和 365 nm)发光照相记录及 CIE 值对应色像。借鉴三元相图的建立思路, 由这些二元和代表性三元数据推导三元色像图, 用于新型荧光粉的系统开发。所制备的荧光粉系列包括: Mg₂SiO₄-Sr₂SiO₄, Ba₂SiO₄-Sr₂SiO₄, Mg₂SiO₄-Ba₂SiO₄, Ba 原子比含量为 0.2(Mg/Sr 原子比连续变化), Ba 原子比含量为 0.6(Mg/Sr 原子比连续变化), Mg/Sr 原子比为 1/4(Ba 原子比含量连续变化系列)。其对应的 254 nm 激发下光谱性能、发光照相记录、和 CIE 色像分析表明: Eu 离子可以三价和二价形式存在于(Mg_{1-x-y}Ba_xSr_y)₂SiO₄ 中; 二元系列中(Mg_{1-x}Ba_x)₂SiO₄ 和(Ba_{1-y}Sr_y)₂SiO₄ 基体中随着 Ba 原子比的增加荧光粉逐渐由红(对应 Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F₁ 和 ⁵D₀ → ⁷F₂ 电子跃迁窄带发射)变绿(对应 Eu²⁺ ⁴fⁿ⁻¹5d → ⁴fⁿ 电子跃迁发射宽带发射)且前者变化的更快; 二元系列中(Mg_{1-y}Sr_y)₂SiO₄ 系列为红色荧光粉, 且随着 Sr 含量增加红色发光增大; 三元系列中(Ba_x(Mg_{0.2}Sr_{0.8})_{1-x})₂SiO₄ (Mg/Sr = 1/4)随着 Ba 离子量增加荧光粉也逐渐由红变绿, 其变化速度介于 Mg/Sr 比等于 0(即 Ba₂SiO₄-Sr₂SiO₄ 系列)和 Mg/Sr 比等于 ∞(即 Ba₂SiO₄-Mg₂SiO₄ 系列); 三元系列中(Ba_{0.2}Sr_yMg_{0.8-y})_{1.95}SiO₄ 为红色荧光粉, 而(Ba_{0.6}Sr_yMg_{0.4-y})₂SiO₄ 随着 Mg/Sr 原子比增加逐渐由红转蓝绿光。365 nm 激发下荧光发射的变化规律与 254 nm 激发下大体一致, 但是同一样品在 365 nm 激发下其绿光波段发射要比 254 nm 激发要强且其红光波段发射要比 254 nm 激发要弱, 故(Mg_{1-x}Ba_x)₂SiO₄, (Ba_{1-y}Sr_y)₂SiO₄, (Ba_x(Mg_{0.2}Sr_{0.8})_{1-x})₂ 中对应的由红变绿时 Ba 含量分别为 40at%, 60at%, 60at%(254 nm 激发下 60at%, 80at%, 70at%)且(Ba_{0.6}Sr_yMg_{0.4-y})₂SiO₄ 中由红变绿的 Mg/Sr 比为 1/4(254 nm 激发下为 2/3)。据此建立 Eu 掺杂 Ba₂SiO₄-Mg₂SiO₄-Sr₂SiO₄ 紫外激发色像图。借由色像图可知(Mg_{1-x-y}Ba_xSr_y)_{1.95}SiO₄ : 0.05Eu 荧光粉紫外激发下发射光变化规律, 即基体组分靠近 Ba₂SiO₄ 端发射绿色而靠近 Mg₂SiO₄ 或 Sr₂SiO₄ 端发射红色, Mg/Sr 比越大随着 Ba 原子的增加荧光粉的由红转绿的速度越快; 同一样品在 365 nm 激发下其绿光波段发射要比 254 nm 激发要强且其红光波段发射要比 254 nm 激发要弱, (Mg_{1-x-y}Ba_xSr_y)_{1.95}SiO₄ : 0.05Eu 荧光粉中当 Ba > 80at%, Mg > 90at%(或 Sr > 80at%) 荧光粉可分别用作高效绿色、红色荧光粉; 此外, 当组分为 (Mg_{0.8}Sr_{0.2})_{1.95}SiO₄ : 0.05Eu, (Ba_{0.8}Mg_{0.16}Sr_{0.04})_{1.95}SiO₄ : 0.05Eu 是紫外激发下(254 和 365 nm)最好的红色和绿色荧光粉。

关键词 碱土硅酸盐; 荧光粉; 高温固相法; 钕掺杂; 紫外激发

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0098-09

收稿日期: 2018-12-03, 修订日期: 2019-04-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0701201, 2016YFB0701203, 2017YFB1103701), 国家自然科学基金项目(11564025, 51671101, 51464034), 江西省自然科学基金项目(20172BCB22002, 20171BCD40003)资助

作者简介: 孙传耀, 1997 年生, 南昌大学材料科学与工程学院本硕连读生 e-mail: 3413246207@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: luolan1190@163.com; luolan1190@sina.com.cn

引 言

稀土离子掺杂的硅酸盐荧光粉,其化学和热稳定性好、原料广泛、制备过程简单^[1-4],随着碱土离子与硅配比的不同,其激发波段变化范围极宽,且随着稀土离子种类的不同,其发射光可覆盖整个可见光范围^[5],是应用极广的荧光粉体系。近年来, Eu 离子掺杂碱土正硅酸盐(M_2SiO_4)成为最受关注的新型 LED 荧光粉体系之一,其激发波段与蓝光和近紫外光 LED 芯片发射波段匹配度高^[6-12],如 $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ 黄绿色荧光粉其宽激发波段以 460 nm 为中心而发射波段以 543 nm 中心^[6]; Eu^{3+} 激活的 $Ba_3La_6(SiO_4)_6$ 在 395 nm 激发下,荧光粉在 619 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) 处有很强的发射^[7]; $Ca_{14-x}Mg_2[SiO_4]_8:xEu^{2+}$ 绿色荧光粉发射光谱很宽,在 505 nm 对应 $Eu^{2+} 4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 电子跃迁宽带发射^[11]; Sr_2SiO_4 红色荧光粉在 392 nm 处激发的光致发光光谱显示出在 593, 613, 654 和 702 nm 处的特征发射峰,其分别归因于 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0, ^7F_1, ^7F_2$ 和 7F_3 跃迁^[13]。随着碱土离子种类的不同, Eu 离子掺杂碱土正硅酸盐荧光粉的可见光发射范围变化极大,过往研究多集中于单元、二元碱土离子正硅酸盐,而对多元碱土离子正硅酸盐研究较少。本文采用高温固相法制备了 $M_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ ($M=Mg, Sr, Ba$) 荧光粉中二元碱土离子配比系列和部分代表性三元碱土离子配比系列 (Ba 不变而 Mg/Sr 比连续变化、 Mg/Sr 比不变 Ba 含量连续变化); 对其光谱性能(激发谱和发射谱)和紫外(254 和 365 nm)发光照相记录加以研究;并借鉴三元相图的建立思路,由这些二元和具有代表性三元数据推导建立 ($Mg_{1-x}Ba_xSr_y$) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ 三元色像图,用于指导新型荧光系列的开发。

1 实验部分

1.1 ($Mg_{1-x}Ba_xSr_y$) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ 粉体制备

以 $BaCO_3, MgCO_3, SrCO_3, SiO_2$ (天津市大茂化学试剂

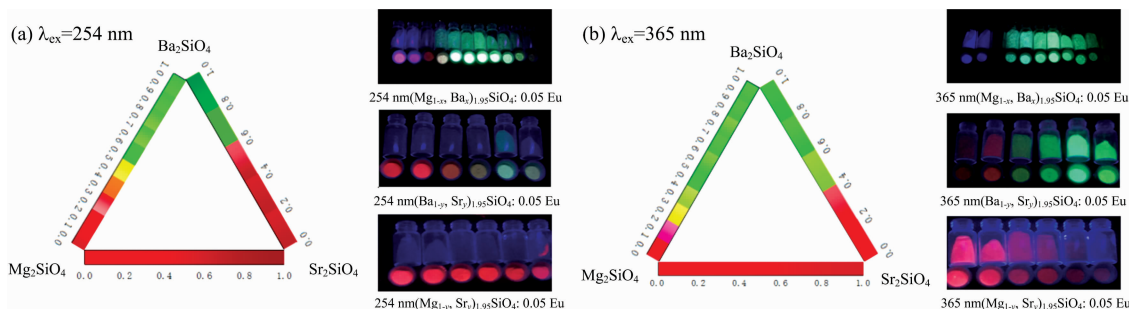


图 1 ($Mg_{1-x}Ba_x$) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$, ($Ba_{1-y}Sr_y$) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$, ($Mg_{1-y}Sr_y$) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$

(a) 254 nm, (b) 365 nm 紫外激发发光照相记录及发光示意图

Fig. 2 Photos and CIE sketch of ($Mg_{1-x}Ba_x$) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$, ($Ba_{1-y}Sr_y$) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$, ($Mg_{1-y}Sr_y$) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ under (a) 254 nm, (b) 365 nm UV light excitation. (Carbon powder 3 Wt%, BaF_2 0.7 Wt%, 1200 °C/3 h)

由此可见: ($Mg_{1-x}Ba_x$) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ 在 254 nm 紫外光激发下 Ba 原子比 ≥ 0.6 绿色荧光粉,而 365 nm 激发下 \geq

厂,分析纯)和 Eu_2O_3 为原料,用碳粉形成还原气氛,采用高温固相法制备 ($Mg_{1-x}Ba_xSr_y$) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ 荧光粉末。制备过程为:按照化学计量比称量原料,加入 BaF_2 (0.7 Wt%)^[16]和碳粉(3 Wt%),在刚玉坩埚中充分研磨,升温于 1 200 °C 煅烧 3 h。

1.2 结构和性能表征

实验采用 WFH-203B 型三用紫外分析仪对样品的荧光发射进行观察,并利用数码相机进行拍照,记录 254 和 365 nm 激发下样品的发光状态。采用 PE 公司的 FS F-4500 荧光光谱仪对样品进行 PL (Photoluminescence spectrum) 测试。并由发射光谱计算得到 CIE 值 (commission international DE l'elairage),进而得到发光色像示意图。

2 结果与讨论

2.1 二元碱土正硅酸盐

2.1.1 254 和 365 nm 紫外激发发光照相记录

图 1(a) 右侧依次为 1 200 °C 烧制 (Mg_{1-x}, Ba_x) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$), (Ba_{1-y}, Sr_y) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ ($y=1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0$), (Mg_{1-y}, Sr_y) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ ($y=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 在 254 nm 紫外发光照相记录,左侧为对应发光示意图。(Mg_{1-x}, Ba_x) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ 荧光粉随着 x 值提高 (Ba 增加, Mg 减少) 依次发出紫红色、粉红色、黄色、绿色的荧光; (Ba_{1-y}, Sr_y) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ 荧光粉随着 y 值的降低 (Ba 增加, Sr 减少) 依次发射红色、粉红色、黄色、绿色的荧光。(Mg_{1-y}, Sr_y) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ 随着 y 值增加 (Sr 增加, Mg 减少) 发射出红光且颜色逐渐变暗。图 1(b) 右侧为上述荧光粉在 365 nm 紫外光激发下照相记录,左侧为发光示意图。(Mg_{1-x}, Ba_x) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ 随着 x 值提高以及 (Ba_{1-y}, Sr_y) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ 随着 y 值降低依次发出颜色比在 254 nm 激发下绿光要强而红光要弱,整体偏绿。(Mg_{1-y}, Sr_y) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ 随着 y 值增加 (Sr 增加, Mg 减少) 发射出红光且红光的亮度渐弱。

0.4 为绿光; (Ba_{1-y}, Sr_y) $_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ 在 254 nm 激发下当 Ba 原子比 ≥ 0.8 显色以绿色为主,而 365 nm 激发下 ≥ 0.6

以绿色为主; $(\text{Mg}_{1-y}, \text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 在 254 和 365 nm 紫外光激发下当 y 为 0 到 1 任意值时显色均以(紫)红色为主,但在 365 nm 下整体颜色偏亮些。由图 1 右侧紫外激发发光图可得图 1 左侧紫外激发二元像图。254 nm 紫外激发下二元像图中靠近 Ba_2SiO_4 组分端荧光粉发射绿色可见光,而靠近 Mg_2SiO_4 组分端发射紫红色可见光,靠近 Sr_2SiO_4 端发射红色可见光; Ba_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 , Ba_2SiO_4 - Sr_2SiO_4 都随着 Ba 离子增加绿光渐强,前者变化速度稍快。 Mg_2SiO_4 - Sr_2SiO_4 随着 Mg 离子增加红光渐强; 365 nm 紫外激发下,其规律与 254 nm 类似,但随着 Ba 离子增加由红光变成绿光速度更快,且 Mg_2SiO_4 - Sr_2SiO_4 基体的红色荧光粉红光发射较弱。

2.1.2 光谱分析

$(\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 荧光粉光谱分析如图 2 所

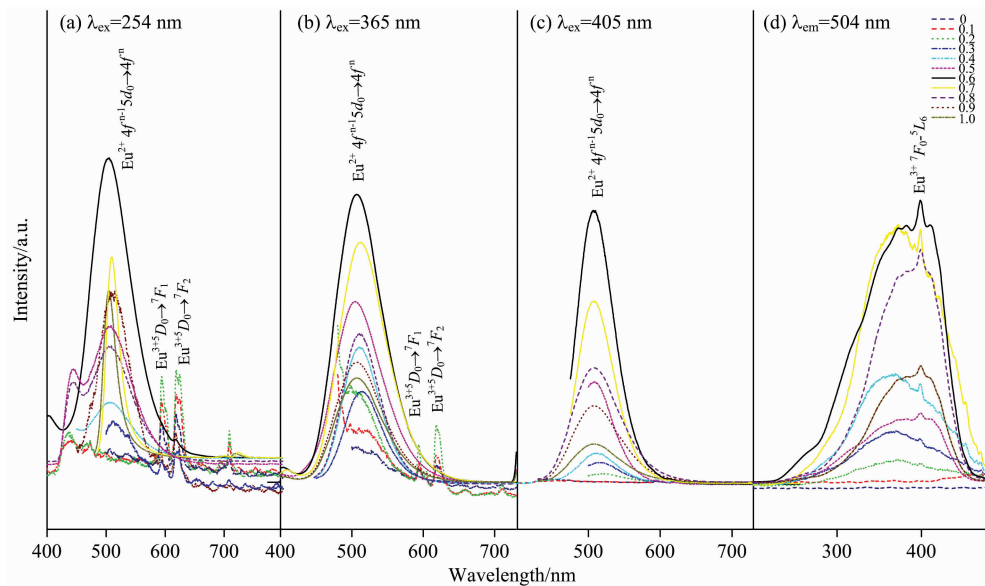


图 2 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 荧光光谱图

Fig. 2 Photo luminescent spectra of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$
($x=0\sim 1$, carbon powder 3 Wt%, BaF_2 0.7 Wt%, 1 200 °C/3 h)

$(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 光谱分析如图 3 所示。在 254 和 365 nm 激发下测得荧光粉发射谱[图 3(a)和(b)], 荧光粉表现出红色荧光锐峰发射(595 nm 对应 $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁, 615 nm 对应 $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁^[12])和绿色荧光的宽谱发射(504 nm 对应 $\text{Eu}^{2+} 4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 跃迁^[13-16]), 且随 y 值增大, 绿光发射强度渐弱, 且红光发射强度渐强, 且绿光波段发射略微红移。同一组分荧光粉在 254 和 365 nm 激发测得发射谱相比, 前者测得的红光波段发射强度大于后者, 后者绿光波段发射强度大于前者; 254 nm 激发下当 $y=0.6\sim 1$ 时和 365 nm 激发下当 $x=0.8\sim 1$ 时红光较强而绿光较弱; 254 nm 激发下当 $y \leq 0.4$ 时和 365 nm 激发下当 $y \leq 0.6$ 时绿光发射强度明显大于红光发射; 以 510 nm 为监测, 当 $y=0.2$ 时 254 和 365 nm 激发波长条件下绿光达到最亮, 即 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{SiO}_4$ 为 Ba_2SiO_4 - Sr_2SiO_4 优选绿光发射光学基体。以 615 nm 为监测, 当 $y=0.8$ 时 254 和 365 nm 激发下红

光达到最亮, 即 $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_2\text{SiO}_4$ 为 Ba_2SiO_4 - Sr_2SiO_4 优选的红光发射光学基体。以 510 nm 为监测波长测得荧光粉激发谱[图 3(d)], 激发带在 200~450 nm 范围宽带发射对应稀土离子和氧之间的电荷转移跃迁, 随着 y 增大, 激发谱略微红移, 且对应激发谱存在 415 nm 小峰; 以 615 nm 为监视波长测得激发谱[图 3(e)], 激发带在 200~450 nm 范围, 且在 415 nm 附近有激发峰, 对应 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 的电子跃迁, 随着 y 增加, 200~450 nm 波段增强但 415 nm 强度减弱。用 415 nm 激发测发射谱[图 3(c)], 存在主峰在 510 nm 附近有绿光宽带发射(对应 Eu^{2+} 的 $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 电子跃迁), 红光发射极其微弱, 随着 y 值的增加, 其绿光宽带发射强度快速下降而红光发射略微增强。

$(\text{Mg}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 光谱分析如图 4 所示。在 254 和 365 nm 激发下[图 4(a)和(b)], 荧光粉表现出红光锐峰发射(对应 595 nm 的 Eu^{3+} 磁偶极 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁和 615 nm

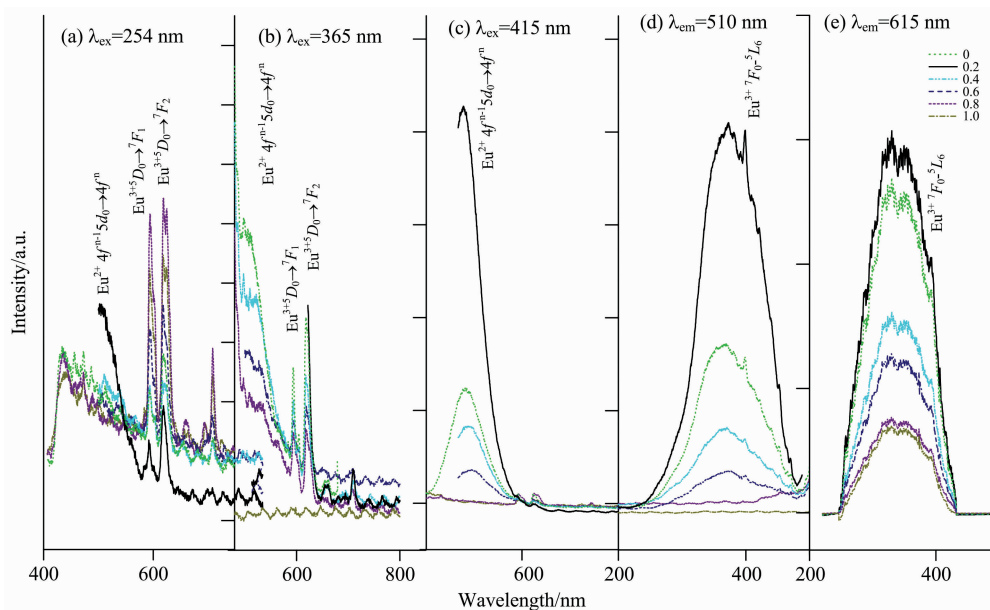


图 3 $(Ba_{1-y}Sr_y)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ 样品的荧光光谱图

Fig. 3 Photo luminescent spectra of $(Ba_{1-y}Sr_y)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ ($y=0\sim 1$, carbon powder 3 Wt%, BaF_2 0.7 Wt% , 1 200 °C /3 h)

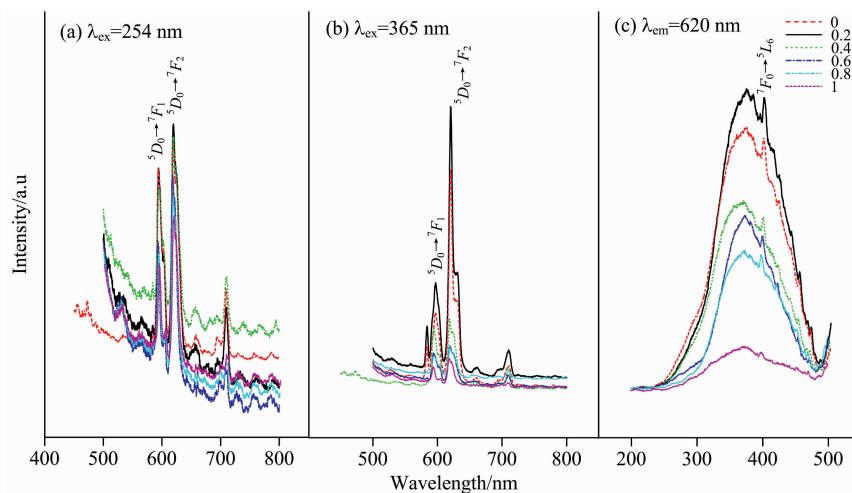


图 4 $(Mg_{1-y}Sr_y)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ 荧光光谱图

Fig. 4 Photo luminescent spectra of $(Mg_{1-y}Sr_y)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ ($y=0\sim 1$, carbon powder 3 Wt%, BaF_2 0.7 Wt% , 1 200 °C /3 h)

的电偶极 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁), 且随着 y 的减小发射强度先增加后减少, 且 $y=0.2$ 时(即 $(Mg_{0.8}Sr_{0.2})_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$) 最亮。同一样品在两个波长发射谱相比, 365 nm 激发下 Eu^{3+} 磁偶极 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁与电偶极 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁差异更为明显。以 620 nm 为监测 $(Mg_{1-y}Sr_y)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ 激发谱 [图 4(c)], 由图可知 $(Mg_{1-x}Sr_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ 为宽谱激发。 $y=1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0$ 时在 399 nm 左右有一小的尖锐激发峰, 属于 Eu^{3+} 在 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 跃迁产生的特征激发。

由此可知: 紫外激发下(254 和 365 nm)靠近 Ba_2SiO_4 组分端荧光粉发射绿色可见光对应($Eu^{2+} 4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 电子跃迁宽带发射), 而靠近 Mg_2SiO_4, Sr_2SiO_4 端发射红色可见

光对应($Eu^{3+} ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电子跃迁窄带发射)。 $(Mg_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu, (Ba_{1-y}Sr_y)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ 中随着 Ba 离子增加由红色逐渐过渡到绿色, 前者在 254 nm 激发下 $Ba \geq 40at\%$ (365 nm 激发下 $Ba \geq 30at\%$) 绿光发射大于红光发射, 后者在 254 nm 激发下当 $y \geq 60at\%$ 时(365 nm 激发下 $Ba \geq 40at\%$) 绿色逐渐强于红色; $(Mg_{1-y}Sr_y)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ 在 254 和 365 nm 随着 Sr 离子增加红色荧光强度先增后减($Sr=20at\%$ 时最亮)。

2.2 三元碱土离子配比

2.2.1 254 和 365 nm 激发发光照相记录

图 5(a)为 $(Ba_{0.2}Sr_yMg_{0.8-y})_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ (从左到右

$y=0.8, 0.64, 0.48, 0.32, 0.16, 0$), $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ (从左到右 $y=0.4, 0.32, 0.24, 0.16, 0.08, 0$), $(\text{Ba}_x(\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{1-x})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ (从左到右 $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$)在 254 nm 紫外激发发光照相记录及发光示意图。 $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.8-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 随着 y 值的增加发射出的均为红光且红光的

亮度先增强后减弱; $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 随着 y 值的增加依次发出蓝绿色、绿色、深绿色荧光; $(\text{Ba}_x(\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{1-x})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 随着 x 值的增加依次发射红色、蓝色、黄绿色、绿色荧光。图 5(b)为上述荧光粉在 365 nm 紫外激发发光照相记录及发光示意图。荧光粉发射荧光相似,整体为红光增强绿光减弱。

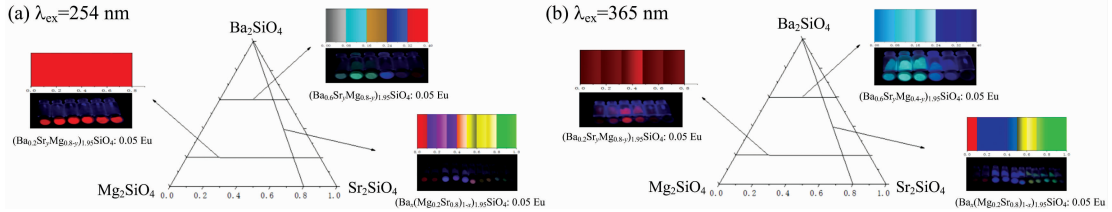


图 5 $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.8-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$, $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$, $(\text{Ba}_x(\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{1-x})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 的紫外激发 (a) 254 nm, (b) 365 nm 发光照相记录

Fig. 5 Photos and CIE sketch of $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.8-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$, $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$, $(\text{Ba}_x(\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{1-x})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ under (a) 254 nm and (b) 365 nm UV light excitation (Carbon powder 3 Wt%, BaF_2 0.7 Wt%, 1 200 °C/3 h)

由图 5(b)紫外激发发光图可得图 5(a)紫外激发三元像图。当组分渐变线与 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 边平行时(此时 Ba 离子含量保持不变), $(\text{Ba}_{0.2}\text{Mg}_{0.8-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 为红色随着 y 值增加红光变强, 而 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Mg}_{0.4-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 则随着 y 值增加逐渐由红变绿; 当组分渐变线是 Ba_2SiO_4 端与 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 边上的点连线时(此时 Mg/Sr 比保持不变), $\text{Ba}_x(\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{1-x})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 随着 x 值增加逐渐由红变绿。

2.2.2 光谱分析

$(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.8-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 光谱分析如图 6。254

和 365 nm 的激发下[图 6(a)和(b)]荧光光谱类似, 在两种波长激发都存在着明亮红色荧光锐峰发射(对应 597 nm 的 Eu^{3+} 磁偶极 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 615 nm 的电偶极 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁)和微弱绿色荧光的宽谱带发射(发射主峰约在 504 nm, 对应 $\text{Eu}^{2+} 4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 电子跃迁发射); 随 y 值减少, 其红色荧光发射强度先增后减, 当 $y=0.48$ 时荧光发射强度最强。以 597 和 620 nm 为监测, 测得 $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.48}\text{Mg}_{0.32})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 荧光粉激发谱[图 6(d)], 在 410 nm 处(对应 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$)的锐峰激发峰, 以 410 nm 激发测发射谱[图 6(c)], 其与 254 和 365 nm 的激发峰情况类似, 但其整体强度稍弱。

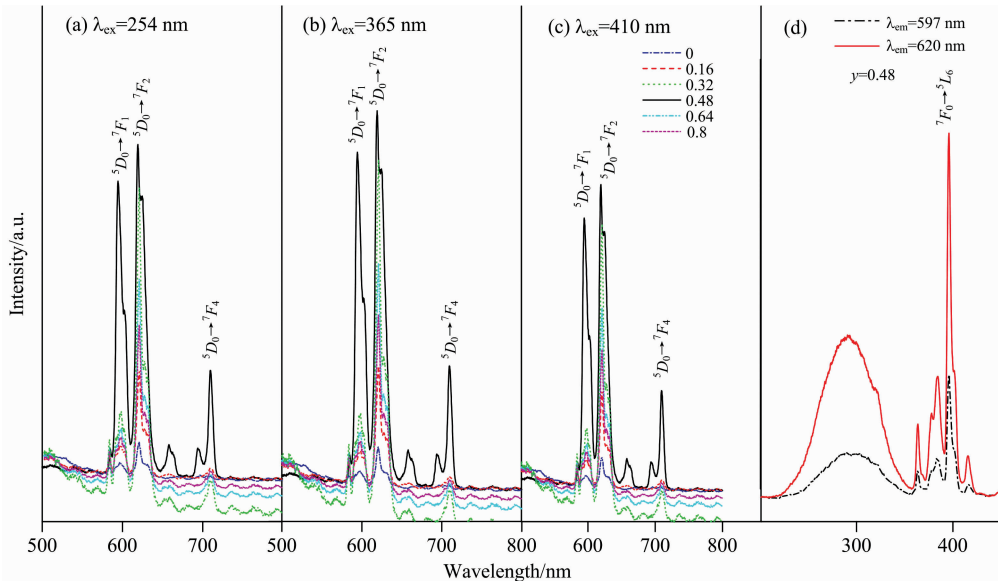


图 6 $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.8-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 的光谱图

Fig. 6 Photo luminescent spectra of $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.8-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$

($y=0.8, 0.64, 0.48, 0.32, 0.16, 0$, carbon powder 3 Wt%, BaF_2 0.7 Wt%, 1 200 °C/3 h)

$(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 光谱分析如图 7。在 254 和 365nm 的激发下[图 7(a)和(b)], $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_{1.95}$

$\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 荧光粉存在着红色荧光尖锐发射(对应 595 nm 的 Eu^{3+} 磁偶极 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 615 nm 的电偶极 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$

跃迁)和绿色荧光的宽谱带发射(发射主峰约在 504 nm, 对应 $\text{Eu}^{2+} 4f^n-15d \rightarrow 4f^n$ 电子跃迁发射); 但 365 nm 激发下的发射强度比在 245 nm 的要稍强; 当 $y \geq 0.24$ 时, 荧光粉以绿色荧光的宽谱发射为主, 红色荧光几乎可以忽略, 绿光发射强度随着 y 值减小而先增强后减弱且当 $y=0.32$ 时强度最强。以 508 nm 为监测测得 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.32}\text{Mg}_{0.08})_{1.95}\text{SiO}_4$:

0.05Eu 荧光粉的激发谱[图 7(d)], 在 357 nm 附近有较强的电荷转移吸收, 且在 396 nm 处有激发锐峰(对应 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$)。以 396 nm 激发测得发射谱如图 7(c), 与 254 和 365 nm 的激发类似, 强度稍弱; 图 7(d) $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.32}\text{Mg}_{0.08})_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu 荧光粉在 254, 365 和 396 nm 激发下其绿光发射强度按照 $365 \text{ nm} > 254 \text{ nm} > 396 \text{ nm}$ 。

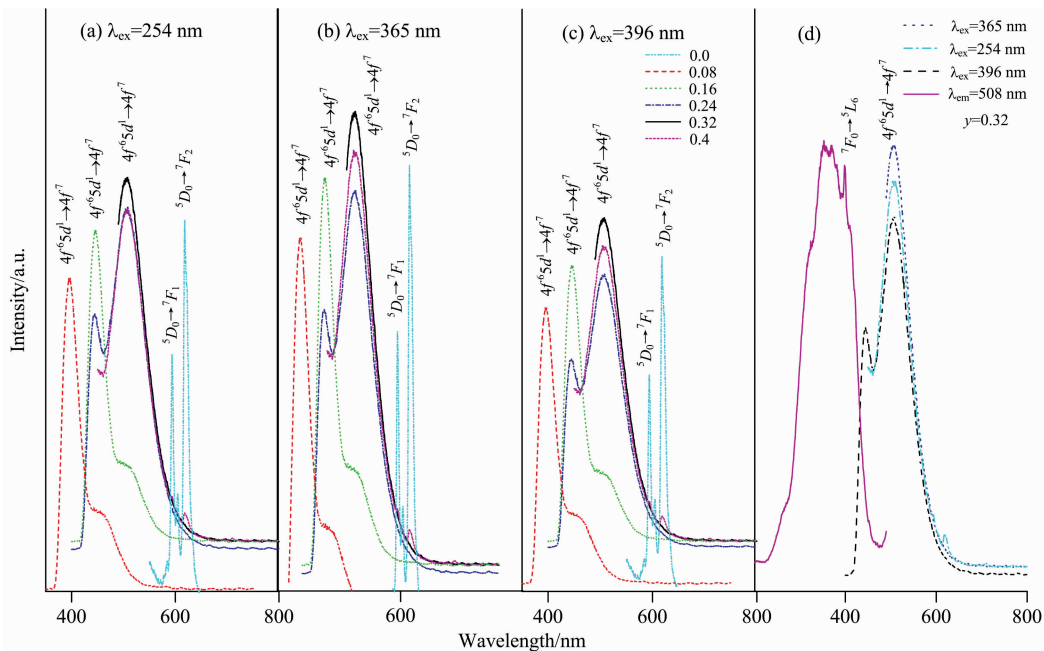


图 7 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu 的光谱图

Fig. 7 Photo luminescent spectra of $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu

($y=0.4, 0.32, 0.24, 0.16, 0.08, 0$, carbon powder 3 Wt%, BaF_2 0.7 Wt%, 1 200 $^\circ\text{C}/3 \text{ h}$)

$(\text{Ba}_x(\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{1-x})_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu 光谱分析如图 8 所示。在 254 和 365 nm 激发下[图 8(a)和(b)], 荧光粉表现出红色荧光锐峰发射(对应 595 nm 的 Eu^{3+} 磁偶极 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁和 615 nm 的电偶极 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁)和绿色荧光的宽谱发射(发射主峰约在 504 nm, 对应 $\text{Eu}^{2+} 4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 电子跃迁发射), 且随着 x 值增加红光发射迅速降低; 在 $x=0 \sim 0.1$ 时红光较强而绿光较弱; 当 $0.8 > x \geq 0.2$ 时随着 x 的增加绿光发射强度逐渐增强、红光发射逐渐减弱, 当 $x=0.7$ 红光发射可以忽略不计; $x \geq 0.8$ 绿光随着 x 值增大渐暗, 即 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Mg}_{0.04}\text{Sr}_{0.16})_2\text{SiO}_4$ ($x=0.8$) 为最佳的光学基体。分别以 510 nm ($x=0.3 \sim 1$) 和 610 nm ($x=0 \sim 0.2$) 为监测的激发光谱[图 8(d)], 发现 $x=0.3 \sim 1$ 试样的激发谱与 $x=0 \sim 0.2$ 其宽激发带略微红移但同样在 410 nm 激发峰。410 nm 激发测得发射谱如图 8(c), 与 254 和 365 nm 的激发类似, 强度稍弱。

由此可知: 紫外激发下(365 和 254 nm)三元条件下在富含 Mg_2SiO_4 , Ba_2SiO_4 , Sr_2SiO_4 组分端荧光粉激发颜色分别偏紫红色、绿色、红色; 当组分渐变线与 Mg_2SiO_4 - Sr_2SiO_4 边平行时(此时 Ba_2SiO_4 含量保持不变)随着 Sr 离子增加, $(\text{Ba}_{0.6}\text{Mg}_{0.4-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu 逐渐由红变绿, 而 $(\text{Mg}_{0.8-y}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu 则始终保持红色; $(\text{Ba}_x(\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{1-x})_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu(此时 Mg/Sr 离子比例保持

不变)随着 Ba 离子量增加荧光粉发射可见光逐渐由红变绿, 相比 2.1 节中 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu, $(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu 系列, 比前一系列变化的快, 比后一系列变化的慢。

2.3 三元光谱像图

综合 2.1 和 2.2 节 Eu 掺杂 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sr}_y)_2\text{SiO}_4$ 正硅酸盐基体的紫外激发发光照相记录和光谱分析结果可知: 当 Mg/Sr 离子比例保持不变而 Ba 离子量连续变化, 随着 Ba 离子量增加荧光粉发射可见光逐渐由红变绿, 且随着 Sr/Mg 比值的提高荧光粉随着 Ba 离子的增加由红转变为绿色的变化越慢, 以 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu, $\text{Ba}_x(\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{1-x})_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu, $(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu 三个系列为例(Sr/Mg 比值分别为 0, 4, ∞): Ba 离子含量分别为 0.6, 0.7 和 0.8 时 254 nm 激发(含量分别为 0.4, 0.6 和 0.6 时 365 nm 激发)荧光粉由红转为绿色; 当组分中 Ba 离子含量不变而 Sr/Mg 比连续增大时, 红光发射强度逐渐减弱, 且其中 Ba 离子含量越大减弱的速度越快, 以 $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.8-y})_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu 和 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_{1.95}\text{SiO}_4$: 0.05Eu 二个系列为例(Ba 离子含量分别为 0.2 和 0.6), 考察在 Sr/Mg=0, 4, ∞ 在 254 nm 激发相对红光发射强度, 其值分别为: 6.819 3, 6.231 6, 6.016 5, 0.223, 2.008 和 1.506。虽然荧光粉的发光性能与组成的构效关系确实并不

完全遵守相图的规律, 但该体系二元系列、三元系列都存在明显类似相图的渐变性。这与物相组成及晶体结构会诱导 Eu 离子价态转变密切相关, 当 Eu 离子在光学基体中取代位置较大时, 且取代位置附近没有氧化性配位阴离子(或离子团), Eu 离子容易以二价形式存在。(Mg_{1-x}yBa_xSr_y)_{1.95}SiO₄ 光学基体中涉及的主要物相为 γ -Mg₂SiO₄, β -Mg₂SiO₄, Sr₃MgSi₂O₈, α -Sr₂SiO₄, β -Sr₂SiO₄ 和 Ba₂SiO₄, 各晶相中碱土离子均存在多配位的情况(前三种物相中碱土离子为 6 和 7 配位和后 4 种物相为 8 和 10 配位), 导致 Eu 离子进入光学基体并非单一价态。Eu 离子随着物相组成、晶体结构渐变, 其取代位置大小具有一定渐变性, 诱导 Eu 离子价态渐变, 进而导致光谱移动保持与物相组成演变呈现一定规律(详见后期发表的 Mg_{1-x}yBa_xSr_y)₂SiO₄: Eu 荧光粉中的物相组成

及 Eu 离子价态研究工作)。由二元和代表性三元系列的光谱、发光照相记录及 CIE 色相研究结果, 推导得出 Eu 掺杂 Ba₂SiO₄-Mg₂SiO₄-Sr₂SiO₄ 光学基体紫外激发像图(图 9), 靠近 Ba₂SiO₄ 端发射绿色, 而靠近 Mg₂SiO₄-Sr₂SiO₄ 端发射红色, 且标记为 1 点即当组分为 (Mg_{0.8}Sr_{0.2})_{1.95}SiO₄: 0.05Eu, 由于 (Ba_{0.8}Mg_{0.04}Sr_{0.16})_{1.95}SiO₄: 0.05Eu 是本研究所制备荧光粉中绿光最强的, 但由于根据二元系列中当 Mg 含量比 Sr 高时绿色荧光更强, 据此推断, 在三元色像图中绿色荧光最强点应该是 2 点即当组分为 (Ba_{0.8}Mg_{0.16}Sr_{0.04})_{1.95}SiO₄: 0.05Eu 分别是 254 nm 激发下最好的红色和绿色荧光粉, 3 点即当组分为 (Mg_{0.8}Sr_{0.2})_{1.95}SiO₄: 0.05Eu, 4 点即当组分为 (Ba_{0.8}Mg_{0.16}Sr_{0.04})_{1.95}SiO₄: 0.05Eu 分别是 365 nm 激发下最好的红色和绿色荧光粉。

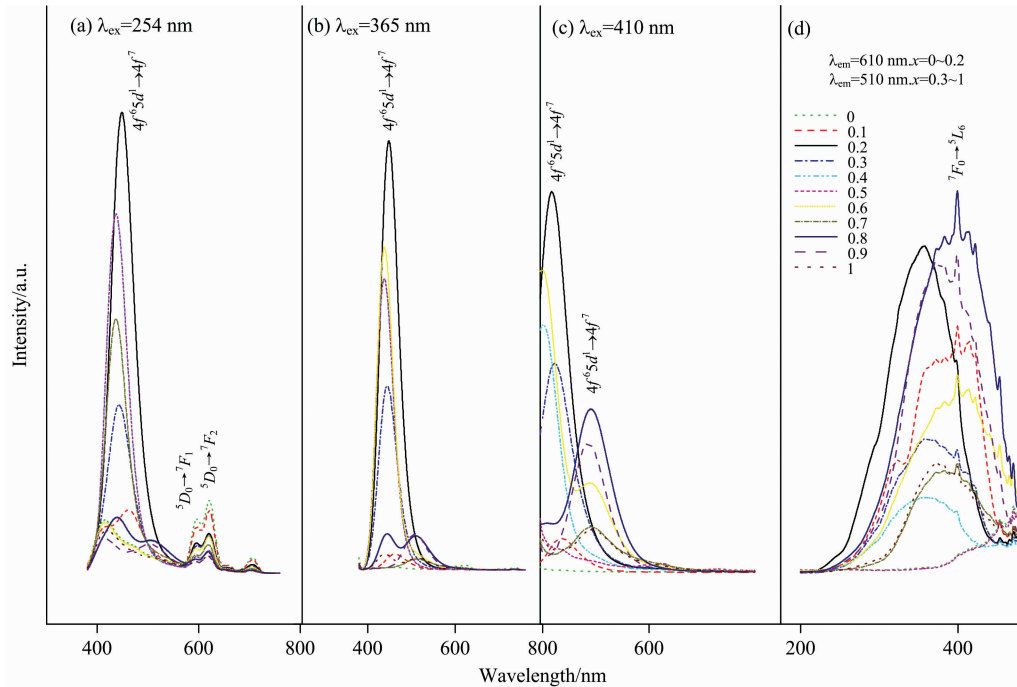


图 8 (Ba_x(Mg_{0.2}Sr_{0.8})_{1-x})_{1.95}SiO₄: 0.05Eu 的荧光光谱

Fig. 8 Photo luminescent spectra of (Ba_x(Mg_{0.2}Sr_{0.8})_{1-x})_{1.95}SiO₄: 0.05Eu

(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, carbon powder 3 Wt%, BaF₂ 0.7 Wt%, 1 200 °C/3 h)

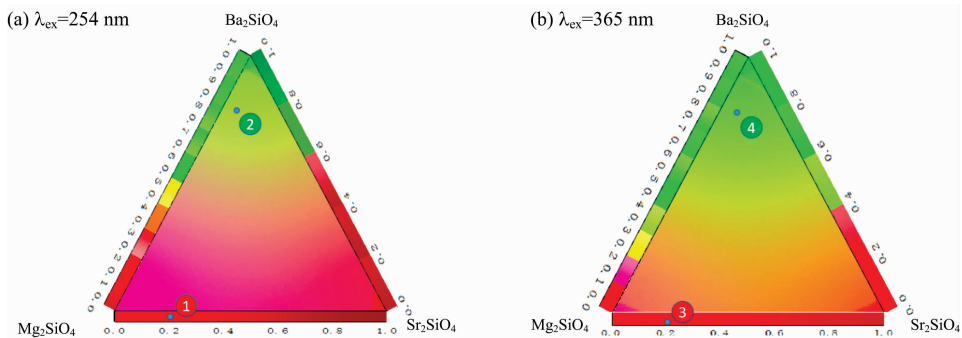


图 9 (Mg_{1-x}yBa_xSr_y)_{1.95}SiO₄: 0.05Eu (a) 254 nm, (b) 365 nm 发光示意图

Fig. 9 CIE sketch of (Mg_{1-x}yBa_xSr_y)_{1.95}SiO₄: 0.05Eu under (a) 254 nm, (b) 365 nm UV light excitation (Carbon powder 3 Wt%, BaF₂ 0.7 Wt%, 1 200 °C/3 h)

3 结 论

采用高温固相法制备 $(\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 荧光粉。研究 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$, $(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$, $(\text{Mg}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 中二元碱土离子配比, 以及三元配比 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$, $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.8-y})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$, $(\text{Ba}_x(\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{1-x})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 中碱土离子配比对荧光粉紫外激发荧光光色和光谱的影响, 并推测 Eu 掺杂 Ba_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Sr_2SiO_4 光学基体紫外激发色像图。

二元正硅酸盐荧光粉中, $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 中随着 Ba 离子增加由红变绿(当 $x \geq 0.3$ 时以绿光为主, 且在 $x=0.6$ 时绿光达到最强即 $(\text{Mg}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 绿色荧光最亮)。 $(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 中随着 Ba 离子增加也由红变绿(当 $y \leq 0.6$ 时以绿光为主, 且在 $y=0.2$ 时绿光达到最强即 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 时绿色荧光最亮); $(\text{Mg}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 为红色荧光粉, 随着 Sr 离子增加荧光强度先增强后减弱, 当 $y=0.2$ 即 $(\text{Mg}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 的红色荧光最亮。三元正硅酸盐荧光粉中, Mg/Sr 比例保持不变(组分渐变线是 Ba_2SiO_4 端与 Mg_2SiO_4 -

Sr_2SiO_4 边上的点连线), $(\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 随着 Ba 离子增加逐渐由红变绿, $(\text{Ba}_{0.8}\text{Mg}_{0.04}\text{Sr}_{0.16})_2\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 为其中最亮绿色荧光粉; Ba 含量保持不变(此时组分渐变线与 Mg_2SiO_4 - Sr_2SiO_4 边平行时) $(\text{Ba}_{0.6}\text{Mg}_{0.4-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 随着 Sr 离子增加逐渐由红变绿, $(\text{Ba}_{0.6}\text{Mg}_{0.08}\text{Sr}_{0.32})_2\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 荧光粉最亮且为绿色荧光; 而 $(\text{Ba}_{0.2}\text{Mg}_{0.8-y}\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 则为红色随着 Sr 离子增加红光变强, $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.48}\text{Mg}_{0.32})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 为该系列最亮红色荧光。借鉴三元相图的建立思路, 由这些二元和具有代表性的三元数据推导三元色像图的建立, 用于新型荧光粉的系统开发。推导和绘制得到 $(\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 荧光粉三元紫外激发像图中靠近 Ba_2SiO_4 端荧光粉发射绿色可见光对应(发射主峰约在 504 nm, 对应 $\text{Eu}^{2+} 4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 电子跃迁发射), 而靠近 Mg_2SiO_4 和靠近 Sr_2SiO_4 端荧光粉发射(紫)红色可见光(对应 595 nm 的 Eu^{3+} 磁偶极 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁和 615 nm 的电偶极 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁)。 Ba_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - Sr_2SiO_4 光学基体光谱像图以及荧光光谱可以知道在三种颜色光杂糅情况下, 光学基体富含 Ba 离子荧光粉在紫外激发下呈现绿色, 随着 Mg 和 Sr 离子在光学基体中含量的增加荧光粉由绿变红且随 Sr 离子含量变化速度更快。

References

- [1] WU Jiang, ZHANG Ping, JIANG Chun-dong, et al(吴 疆, 张 萍, 蒋春东, 等). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2016, 45(4): 1030.
- [2] Sahu I P, Chandrakar P, Baghel R N, et al. Cheminform, 2016, 46(47): 1329.
- [3] Tang Z, Wang D, Khan W, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(23): 5307.
- [4] WANG Xiao-duan, ZHAO Ya-juan, ZHANG Yong, et al(王晓端, 赵亚娟, 张 勇, 等). Laser and Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2017, (10): 101602.
- [5] Han J K, Hannah M E, Piquette A, et al. Journal of Luminescence, 2012, 132: 106.
- [6] PAN Hua-yan, WANG Le, LI Yang-hui, et al(潘桦艳, 王 乐, 李阳晖, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(8): 2627.
- [7] YANG Zhi-ping, WANG Tian-yang, RAN Zheng-rui, et al(杨志平, 王天洋, 冉争瑞, 等). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2015, 43(4): 465.
- [8] Ahn W, Park J H, Kim Y J. Ceramics International, 2015, 41: S744.
- [9] Bandi V R, Nien Y T, Chen I G. Journal of Applied Physics, 2010, 108(2): 23111.
- [10] ZHANG Si-si, XU Rong-qing, CHEN Xin-ru, et al(张思思, 徐荣晴, 陈馨茹, 等). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2016, 44(10): 1488.
- [11] Lee K H, Park S H, Yoon H S, et al. Optics Express, 2012, 20(6): 6248.
- [12] Venkataravanappa M, Nagabhushana H, Prasad B D, et al. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 34: 803.
- [13] WU Jiang, ZHANG Ping, JIANG Chun-dong, et al(吴 疆, 张 萍, 蒋春东, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2015, (6): 1201.
- [14] LIU Yong, ZHOU Ya-yun, YANG Hui, et al(刘 永, 周亚运, 杨 慧, 等). Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2015, (4): 961.
- [15] Chen Xuncai, Kim Woo-Sik. Chemistry: A European Journal, 2016, 22(21): 7190.
- [16] LI Xue-jing, LIANG Yu-jun, YANG Fan, et al(李雪静, 梁玉军, 杨 帆, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2012, 33(8): 817.

Photoluminescence Spectra and Ternary CIE Colour Image of $(\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ Phosphor Series

SUN Chuan-yao¹, LUO Lan^{1, 2*}, WANG Yu¹, GUO Rui¹, ZHANG Yuan-bo¹

1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330001, China

2. Key Laboratory of Lightweight and High Strength Structural Materials of Jiangxi Province, Nanchang University, Nanchang 330001, China

Abstract A novel $(\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ phosphor was prepared by high-temperature solid state reaction method, including 3 binary alkaline earth ion ratio series and 3 representative ternary alkaline earth ion ratio series (Ba is constant and the Mg/Sr ratio is continuously changed, the Mg/Sr ratio is constant and the Ba content is continuously changed.). As for the 6 series, the spectral properties (excitation and emission spectra), ultraviolet (254 and 365 nm) luminescence recordings and CIE values corresponding to the color images were studied in detail. Like the way to establish a ternary phase diagram, a ternary colour image is derived from these binary and representative ternary data. It can be used to study and screen a new phosphor series in a more efficient way. The prepared phosphor series include: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Ba}_2\text{SiO}_4$, Ba atomic ratio of 0.2 (Mg/Sr atomic ratio continuously changed), Ba atomic ratio of 0.6 (Mg/Sr atomic ratio continuously changes), the atomic ratio of Mg/Sr is 1/4 (the series of continuous changes in Ba atomic content). Its corresponding spectral performance, luminescence recording, and CIE chromatic analysis at 254 nm excitation indicate that: Eu ions exist trivalent and divalent in $(\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Sr}_y)_2\text{SiO}_4$; for the binary series (as the matrix as $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ or $(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{SiO}_4$), with the increase of Ba atomic ratio, the phosphor gradually turns red (corresponding to Eu^{3+} ions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ electron transition narrow band emission) to green (corresponding to Eu^{2+} ion $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ electronic transition emission broadband emission), and the former series change faster; the binary series as $(\text{Mg}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{SiO}_4$ were red phosphors, and the red luminescence increases with the increase of Sr content. For the ternary series $(\text{Ba}_x(\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{1-x})_2\text{SiO}_4$ (Mg/Sr=1/4), as Ba ion amount increases, the phosphor gradually changes from red to green, and the rate of change is determined by the ratio of Mg/Sr equal to 0 (ie $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ series) and the ratio of Mg/Sr is equal to ∞ (ie $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ series); the ternary series $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.8-y})_{1.95}\text{SiO}_4$ are also red phosphors, and $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_2\text{SiO}_4$ gradually turn blue and green with the atomic ratio of Mg/Sr increasing. The evolution of fluorescence emission at 365 nm excitation is generally consistent with that at 254 nm excitation, but the emission of green light in the same sample at 365 nm is stronger than that at 254 nm and the emission in the red band is weaker than that at 254 nm. Therefore, the contents of Ba in $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$, $(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{SiO}_4$, $(\text{Ba}_x(\text{Mg}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{1-x})_2$ from red to green are 40at%, 60at%, 60at%, respectively (60at%, 80at%, 70at% at 254nm excitation), and Mg/Sr ratio from red to green in $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_y\text{Mg}_{0.4-y})_2\text{SiO}_4$ is 1/4 (2/3 at 254 nm excitation). Based on this, ternary CIE colour image of Eu-doped $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ is established. It can be seen from the spectral image that the $(\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ phosphor emits light under UV excitation, that is, the matrix component emits green near the Ba_2SiO_4 corner and emits red near the Mg_2SiO_4 or Sr_2SiO_4 corner. The larger the Mg/Sr ratio is, the faster the phosphor turns from red to green as the Ba atom increases. The green light emission of the same sample is stronger than the 254 nm excitation at 365 nm excitation and the red emission is weaker than the 254nm excitation. $(\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Sr}_y)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ phosphor is $\text{Ba} > 80\text{at}\%$, and $\text{Mg} > 90\text{at}\%$ (or $\text{Sr} > 80\text{at}\%$) phosphor can be used as high-efficiency green and red fluorescence, respectively; when the composition is $(\text{Mg}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$, $(\text{Ba}_{0.8}\text{Mg}_{0.16}\text{Sr}_{0.04})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ is the best red and green phosphor for UV excitation.

Keywords Alkaline earth silicate; Phosphor; Solid state reaction method; Eu-doped; Ultraviolet excitation

(Received Dec. 3, 2018; accepted Apr. 15, 2019)

* Corresponding author