

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 荧光粉相变和光谱调控

汪雨¹, 罗岚^{1, 2*}, 郭锐¹, 孙传耀¹, 高明远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 采用高温固相法在 1 170 °C 还原气氛下保温 3.5 h 制备了 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) 系列新型荧光粉, 并研究了其基体晶相、Eu 离子价态、光谱性能。随着 x 值增大, 粉末物相组成发生如下改变: $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ($x=0$) \rightarrow T 相和 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 混合物 ($0 \leq x < 0.7$) \rightarrow T 相 ($0.7 \leq x < 0.9$) \rightarrow Ba_2SiO_4 相 ($x \geq 0.9$), 即 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ 粉末只在富 Ba 端形成有限置换型固溶体, 即 T 相和 Ba_2SiO_4 相粉末。点阵参数精确分析表明: 随着 Ba 离子增加, T 相荧光粉 ($0.7 \leq x < 0.9$) 处于 M1, M2, M5 点位碱土离子配位数增大进而晶格参数增大较为明显, 而 Ba_2SiO_4 相荧光粉 ($x \geq 0.9$) 中碱土离子配位数无变化晶格参数变化也较小; Eu 离子以取代碱土离子方式进入晶格, 对晶格影响较小。T 相和 Ba_2SiO_4 相荧光粉 XPS 全谱分析结果类似, 均出现 $\text{Ba}(3p_{3/2})$, $\text{Ba}(3d_{3/2})$, $\text{Ba}(3d_{5/2})$, $\text{O}(1s)$, $\text{Eu}(4d)$, $\text{Si}(2p_{3/2})$ 电子结合特征峰; 其 $\text{O}(1s)$ 核心电子结合能精细谱也类似, 有 2 个光电子峰组成, 分别对应晶格氧、间隙氧缺陷 (Eu^{3+} 取代 +2 碱土离子造成); 进一步 $\text{Eu}(4d)$ 高分辨 XPS 分析表明, 随着 x 值增大, T 相粉末 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 比值增大 (Eu 离子形成 +2 可能性增大), 而 Ba_2SiO_4 相粉末 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 比值变化不明显。在 254 和 365 nm 紫外激发下 $\text{Ca}_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ ($\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 相荧光粉) 可用作红色荧光粉, 而 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ ($x \geq 0.7$, 即 T 相 (其绿光宽谱发射峰中心在 455 nm 附近) 或 Ba_2SiO_4 相荧光粉 (其绿光宽谱发射峰中心在 510 nm 附近)) 可用作绿色荧光粉; T 相荧光粉绿光发射比 Ba_2SiO_4 相荧光粉绿光发射对应波长更短; 随着 x 值增加 T 相和 Ba_2SiO_4 相荧光粉发射光谱发生蓝移 (即 T 相粉末中 $(\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 绿光发射波长最长, Ba_2SiO_4 相粉末中 $(\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 绿光发射波长最长); 随着 x 值增加, T 相荧光粉亮度提高, 而 Ba_2SiO_4 相荧光粉亮度降低, 即 $(\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 粉末的绿色荧光最亮 (荧光寿命 571.8 ns、量子效率 55%)。由绿色荧光粉 ($x \geq 0.7$) 精细发射光谱可知: x 值会影响 Ba_2SiO_4 相 Eu^{2+} 占位倾向, x 值越大 Eu^{2+} 在 Ba_2SiO_4 相荧光粉中进入高配位点几率越小 (x 值小, Ca 离子占据 9 配位点, 有促进 Eu 离子倾向进入 10 配位作用), 但在 T 相中的 x 值作用则不明显。由此可见: 改变固溶度 (即控制 x 值), 可实现该系列荧光粉物相组成、晶格参数、离子价态、荧光颜色及亮度的调控。

关键词 碱土硅酸盐; 铕; 晶体结构; X 射线光电子谱; 荧光光谱

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1895-07

引言

稀土荧光粉是重要稀土产业之一^[1-2], 其中碱土硅酸盐系列因具有良好的热及化学稳定性、原料广泛, 价格低廉备受关注。通过调控碱土/硅离子配比, 其光学基体可为正

(Me_2SiO_4)、偏 (MeSiO_3)、焦硅酸 ($\text{Me}_3\text{Si}_2\text{O}_7$), 在稀土掺杂后荧光发射波长、激发波长、荧光寿命调控范围极大。近年来, 通过固溶取代^[3] (取代阴、阳离子或离子团) 调控基体物相设计开发新荧光粉成为研究热点之一, 如: $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉其 Ba 离子被 Ca、Mg 完全取代可得到红色荧光粉^[4-5]; $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 荧

收稿日期: 2019-05-14, 修订日期: 2019-10-02

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFB0701203, 2016YFB0701201, 2017YFB1103701), 国家自然科学基金项目 (11564025, 51671101, 51062003, 51701037), 江西省教育厅重点计划项目 (GJJ150010), 南昌大学双创及科研训练项目基金项目 (31080002), 南昌大学大学生创新创业训练项目基金项目 (20190402352), 南昌大学科研训练项目基金项目 (11564025) 资助

作者简介: 汪雨, 1995 年生, 南昌大学材料科学与工程学院硕士研究生 e-mail: ywang0223@163.com

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

光粉调节 M 碱土离子种类及比例得到蓝色、绿色、乃至黄色的宽带发射荧光粉^[6]。硅酸钙盐涉及物相多(仅以正硅酸钙(Ca_2SiO_4)为例,组分包含五种晶型^[7]),通常采用控制温度或碱土/硅离子配比来调控光学基体物相组成。本文通过 Ba 部分取代 Ca 离子的方式来实现物相及发光性能调控,并系统性讨论固溶对物相、Eu 离子价态、光谱性能(激发和发射光谱、寿命、量子效率)的影响,建立组分-结构-性能关联。

1 实验部分

以 BaCO_3 、 CaCO_3 、 SiO_2 (天津市大茂化学试剂厂,分析纯)和 Eu_2O_3 (上海跃龙,纯度为 99.95 Wt%)为原料,利用高温固相法合成 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 系列荧光粉($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$)。其制备过程为:按照化学计量比称量原料并混合,并利用碳粉形成还原气氛(5 Wt%),升温于 $1170\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3.5 h,随后随炉冷却,研磨得到对应粉末样品。

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 XRD(X-ray diffraction)分析。利用 ThermoFisher 公司的 K-Alpha(Al K α 源, $0 \sim 1486.6\text{ eV}$)对样品进行 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)测定。选用 PE 公司的 FS F-4500 荧光光谱仪对样品进行 PL(photoluminescence spectrum)测试。并结合 WFH-203B 型三用紫外分析仪对样品的荧光发射进行观察,同时数码相机记录 254 和 365 nm 激发下样品发光状态。其量子效率(absolute PL quantum yields)和荧光寿命(lifetime)则应用 Hamamatsu 公司的 C9920-02G 量子效率测量仪测得。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$)于 $1170\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3.5 h 得到粉末的物相分析结果。当 $x=0$ 时为 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 相^[7][图 2(b),正交晶系,空间群为 $Pbnm$, $a = 5.082\text{ \AA}$, $b = 11.224\text{ \AA}$, $c = 6.764\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, Ca^{2+} 的配位数为 6], $0 \leq x < 0.7$ 时粉体为 T 相^[8][图 2(c),5 个碱土离子位置,其中 M1 为 Ba^{2+} , Ca^{2+} 共享, Ba^{2+} 为 10 配位而 Ca^{2+} 为 9(或 8)配位, M2 为 Ba^{2+} , Ca^{2+} 共享,均为 10 配位, M3 为 Ba^{2+} 配位数为 10, M4 为 Ca^{2+} 配位数为 6; M5 为 Ba^{2+} 配位数为 10; Si 有 2 个位置; O 有 5 个位置]和 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 混合物; $0.7 \leq x < 0.9$ 时为 T 相,随着 Ba 离子增加 M1, M2, O1, O2 和 O3 位点分裂减弱^[8],碱土离子位点 M1, M2 和 M3 配位数上升[如图 2(d)所示,当位点不分裂时, M1 配位数为 10, M2 配位数为 12, M3 配位数为 10];当 $0.9 \leq x \leq 1$ 时,粉体为 Ba_2SiO_4 相^[9][图 2(a),正交晶系,空间群为 $Pnam$, $a = 5.805\text{ \AA}$, $b = 10.214\text{ \AA}$, $c = 7.499\text{ \AA}$, $Z = 4$,碱土离子占据 $4c$ 的 2 个位置,配位数分别为 10 和 9,并分别沿 c 轴和 b 轴与硅氧四面体形成链状]。由物相分析可知, $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ 粉末只在

富 Ba 端形成有限置换型固溶体,即 T 相和 Ba_2SiO_4 相粉末。

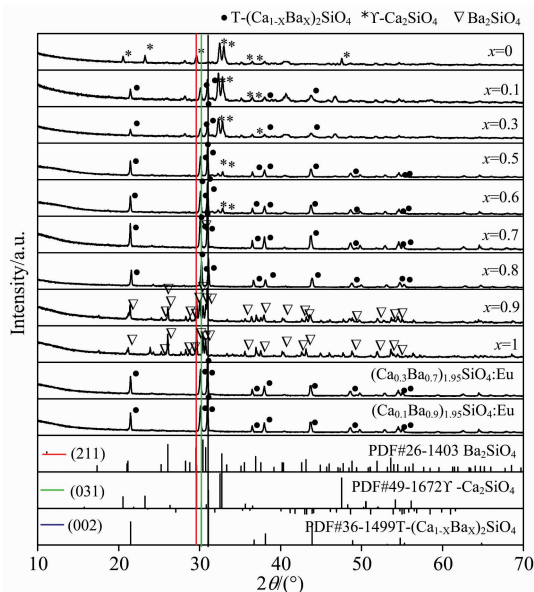


图 1 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ 和 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 粉末 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ and $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ ($x = 0 \sim 1$, carbon powder 5 Wt%, $1170\text{ }^\circ\text{C}$ for 3.5 hours)

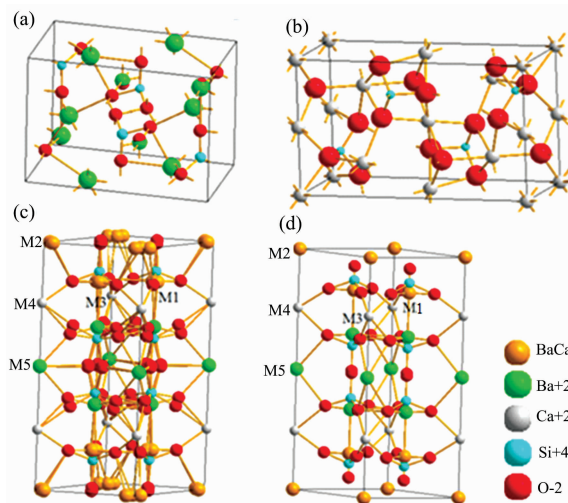


图 2 (a) Ba_2SiO_4 , (b) $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 和 T- $(\text{Ba}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4$ (c) 分裂原子位点, (d) 未分裂原子位点的晶胞结构示意图

Fig. 2 The crystal structure of (a) Ba_2SiO_4 , (b) $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ and T-phase $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{SiO}_4$ (c) for split (d) for unsplit atom-site models

利用晶格参数计算和衍射峰半峰宽(full width at half maxima, FWHM)进一步研究 Ba 离子含量(即 x 值)对单相粉末结构的影响(表 1)。 Ba_2SiO_4 相粉末 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$, $x \geq 0.9$ 中, $x = 0.9$ 与 $x = 1$ 相比,其晶格参数减小(依据 $(211)(031)(002)$ 衍射面数据由 $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2}}$

表 1 $(Ca_{1-x}Ba_x)_2SiO_4$ 和 $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ 粉末的结构参数

Table 1 Cell parameters of $(Ca_{1-x}Ba_x)_2SiO_4$ and $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ (carbon powder 5 Wt%, 1 170 °C for 3.5 hours)

compositon	Phase	(211)	(031)	(002)	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	$FWHM_{(200)}$
Ba_2SiO_4		29.691	30.515	30.827	7.506	10.209	5.814	445.61	0.182
$(Ca_{0.1}Ba_{0.9})_2SiO_4$	Ba ₂ SiO ₄ -phase	29.625	30.408	30.729	7.494	10.173	5.806	441.95	0.163
$(Ca_{0.1}Ba_{0.9})_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$		29.625	30.408	30.729	7.483	10.171	5.765	439.99	0.163
Ba_2SiO_4		29.584	30.399	30.753	7.508	10.214	5.809	445.5	
compositon	Phase	(101)	(112)	(002)	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	$FWHM_{(211)}$
$(Ca_{0.2}Ba_{0.8})_2SiO_4$	T-phase	21.469	30.111	30.913	5.773	5.773	14.688	424.12	0.159
$(Ca_{0.3}Ba_{0.7})_2SiO_4$		21.424	30.041	30.913	5.752	5.752	14.645	419.67	0.156
$(Ca_{0.3}Ba_{0.7})_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$		21.424	30.042	30.913	5.751	5.752	14.645	419.65	0.156
T-phase		21.393	30.063	30.916	5.749	5.749	14.66	419.7	

得出, 其中 a 减小 0.16%, b 减小 0.35%, c 减小 0.14%, b 比 c 变化更大, 体积收缩了 0.821%; 衍射峰强度有所增强、半峰宽变窄。T 相粉末 $(Ca_{1-x}Ba_x)_2SiO_4$, $0.7 \leq x < 0.9$ 中, $x=0.7$ 与 $x=0.8$ 相比, 晶格参数减小(依据(101)(112)

$$(002) \text{ 衍射面根据 } d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)/a^2+l^2/c^2}} \text{ 得出, } a$$

$= b$ 和 c 分别减少了 0.364%, 0.293%, 体积收缩了 1.049%; 衍射峰强度和半峰宽变化不明显。由上述分析可以得出晶格随着 Ba 离子的增加(x 值增大)的变化规律, 即 T 相和 Ba₂SiO₄ 相粉末晶格参数都有所增大, 两类粉末相比 T 相受 Ba 离子浓度影响更为明显(这主要是 Ba 离子含量不同时, T 相位点分裂程度不同, 此时处于 M1, M2 和 M3 位点碱土离子配位数发生改变; 而 Ba₂SiO₄ 相中碱土离子配位数没有变化); Ba₂SiO₄ 相粉末中晶格参数 b 相比 c 值变化更为明显, 这意味着 Ca²⁺ 主要占据 9 配位位置。此外, 随着 x 值增大 Ba₂SiO₄ 相结晶状况有所降低而 T 相则不显著。

2.2 离子价态分析

由图 1 和表 1 还可见 Eu 离子以取代碱土离子方式进入晶格, 掺杂后对 $(Ca_{1-x}Ba_x)_2SiO_4$ ($x \geq 0.7$) 的物相组成无影响。按照 $(Ca_{1-x}Ba_x)_2SiO_4$ ($x \geq 0.7$) 的合成条件, 得到 $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ ($x \geq 0.7$) 粉末。

$(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ ($x \geq 0.7$) 的 XPS 全谱及 Ba, O 核心电子结合能精细谱(经 Shirley 去除背底和高斯线性拟合^[10])如图 3 所示。Ba_{1.95}SiO₄ : 0.05Eu 的 XPS 全谱中可见 [$x=1$, 图 3(c)] Ba($3p_{3/2}$), Ba($3d_{3/2}$), Ba($3d_{5/2}$), O(1s), Eu(4d), Si(2p_{3/2})峰(分别对应 1 062, 795, 780, 532, 135 和 91 eV 结合能); Ba($3d_{3/2}$)能级精细谱则可见 2 个结合能峰(795.4, 792.6 eV), 分别对应 Ba 在晶格中 10 配位和 9 配位置^[11]; O(1s)能级精细谱也有 2 个光电子峰组成, 低结合能峰(约 531.0 eV)对应晶格氧, 高结合能峰(约 534.1 eV)对应氧缺陷(当 Eu 以 +3 进入晶格, 取代 Ba²⁺, 产生间隙氧缺陷)。 $(Ca_{0.1}Ba_{0.9})_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ 的 XPS 全谱及 Ba, O 核心电子结合能精细谱 [$x=0.9$, 图 3(b)] 与 Ba_{1.95}SiO₄ : 0.05Eu 分析结果相似, 但全谱中新增 Ca(2p)(348 eV)峰, 且在 Ba($3d_{3/2}$)精细谱中出现第 3 峰(Ca 离子固溶在 Ba₂SiO₄ 相引入的晶格畸变所致)。而 $(Ba_{0.7}Ca_{0.3})_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ 的全谱及 Ba, O 核心电子结合能精细谱与 Ba_{1.95}SiO₄ :

0.05Eu 分析结果也相似 [$x=0.7$, 图 3(a)], 但也新增 Ca(2p)结合峰, 且 Ba($3d_{3/2}$)精细谱中 3 个结合峰, 分别对应 10 配位(M1, M2, M3)、8 配位(M5)位置、Ca 离子分享 M1

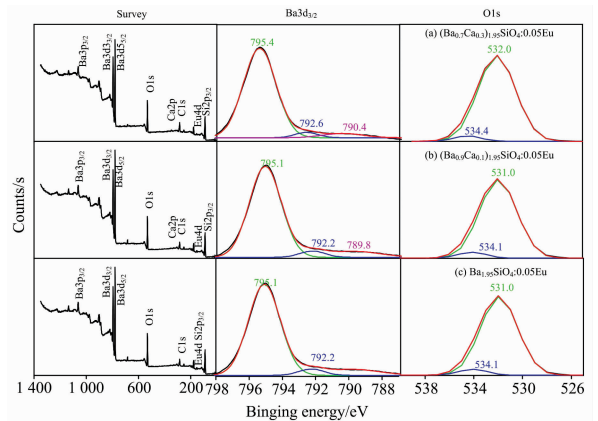


图 3 $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ ($x \geq 0.7$) 的 XPS 全谱和高分辨 Ba($3d_{3/2}$), O(1s)谱

Fig. 3 Survey, Ba($3d_{3/2}$) and O(1s) XPS spectra of $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ ($x = 0.7$ (a), 0.9 (b), 1 (c), carbon powder 5 Wt%, 1 170 °C for 3.5 hours)

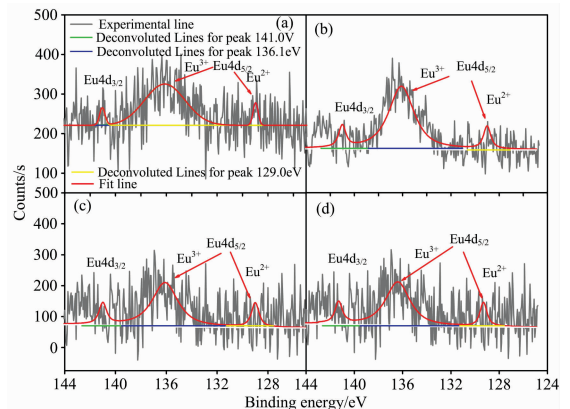


图 4 $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ [$x=0.7$ (a), 0.8 (b), 0.9 (c), 1 (d)] 的 Eu(4d) 高分辨率 XPS 谱

Fig. 4 High-resolution XPS spectrum Eu(4d) in $Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ ($x = 0.7$ (a), 0.8 (b), 0.9 (c), 1 (d), carbon powder 5 Wt%, 1 170 °C for 3.5 hours)

和 M2 所导致的微扰(Ca 在 M1 和 M2 时配位数分别为 8 或 9 配位)^[12]。

图 4 为 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ ($x \geq 0.7$) Eu4d 精细谱。文献[13]报道 Eu^{3+} 的 $4d_{5/2}$ 和 $4d_{3/2}$ 的光电子峰分别位于约 135.0 eV 和约 140.5 eV 处, 自旋轨道劈裂约为 5.5 eV; 而 Eu^{2+} 的 $4d_{5/2}$ 的结合能要比相应的 Eu^{3+} 低约 7 eV; 4 个样品均存在 3 个电子峰, 即 Eu^{3+} 的 $4d_{3/2}$ 和 $4d_{5/2}$ 分别对应 141.0 和 136.1 eV (结合能的能差为 4.9 eV); Eu^{2+} 的 Eu ($4d_{5/2}$) 则对应 129.0 eV, Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 的 $4d_{5/2}$ 的结合能相差 7.1 eV, 与文献报道 Eu4d 精细谱基本一致。 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 的 $4d_{5/2}$ 的光电子峰的积分强度比值在 $x=0.7$ [图 4(a)]、0.8 [图 4(b)]、0.9 [图 4(c)]、1 [图 4(d)] 时分别为 0.068, 0.197, 0.221 和 0.222。结合 2.1 节结构分析可知, 随着 Ba 离子增加, T 相粉末 ($0.7 \leq x < 0.9$) 中处于 M1, M2, M5 点位配位数增大, 晶格参数明显增大, Eu 离子形成 +2 可能性增大 (0.8 比 0.7 比值增加了 89.7%) ; 而 Ba_2SiO_4 相粉末 ($0.9 \leq x \leq 1$), 碱土离子配位数没有明显改变, 晶格参数变



图 5 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 紫外激发发光照相记录

Fig. 5 Photos of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ under UV light excitation

($x=0 \sim 1$, carbon powder 5 Wt%, 1 170 °C for 3.5 hours)

2.3.2 激发和发射谱

Ba_2SiO_4 相荧光粉, 当 $x=1$ 时 ($\text{Ba}_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$) 365 nm 激发绿光峰的中心位置为 511 nm [图 6(d)], 而 254 nm 激发绿光发射中心为 513 nm, 对应 Eu^{2+} 的 $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 电子跃迁 [图 6(c)]; 以 510 nm 为监视波长测的 $\text{Ba}_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 激发谱落在 200~450 nm 间, 其对应电荷转移吸收跃迁 (charge transfer band, CTB), 在 415 nm 处有小锐峰则对应 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 跃迁 [图 6(b)]; 采用 415 nm 激发荧光发射谱与 365 nm 情况类似, 但整体强度略弱 [图 6(e)]. 当 $x=0.9$ 发射谱和激发谱与 $x=1$ 类似, 但绿光发射谱强度略大且发射峰红移 (365 nm 激发绿光发射峰中心为 512 nm, 而 254 nm 激发峰中心为 515 nm)。T 相荧光粉末 ($x=0.8, 0.7$) 发射谱与 Ba_2SiO_4 相荧光粉 ($x=1, 0.9$) 相比, 绿色发射略弱且发射峰略微蓝移 (365 和 254 nm 激发下主峰位置在 454 和 455 nm 附近), 且存在微弱的红光发射 (对应 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁, 612 nm 对应 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁); T 相荧光粉末 415 nm 激发发射谱与 Ba_2SiO_4 相荧光粉类似。混合物相荧光粉 ($\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 和 T 相混合物, $x \leq 0.7$) 随着 Ba 减少 (x 减小) 其红色荧光发射渐强而绿光渐弱。

由 VanUitert 公式^[14] $E(\text{cm}^{-1}) = Q^* \left[1 - \left(\frac{V}{4} \right)^{1/3} \times 10^{-(nEa/r)/80} \right]$ 可定性发射峰与发光中心位置之间的对应关系。式中 E 为外层电子轨道最高能量位置, Q^* 则为最低能量位置 (Eu^{2+} 的对应值为 $34\,000\text{cm}^{-1}$), V 是化合价态, n 是配位阴离子数量, r 是基质中被取代离子有效半

径, Ea 是形成阴离子基团的中心阳离子的电子吸引力的数值 (如阴离子基团 SiO_4^{2-} 其 Ea 约为 1.60)。计算 $\text{Ba}_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 中 10 氧配位和 9 配位 Eu^{2+} 的对应发射峰位置, Ba^{2+} 在 9, 10 配位其半径分别为 1.52 和 1.47 Å, 带入公式得出波数为 $22\,061$ 和 $20\,927\text{cm}^{-1}$, 即发射峰为 502 和 537 nm, 即使波长较短对应配位数较大的 Eu^{2+} 。通过比较不同位置的 Eu^{2+} 发射峰积分面积, 可半定性说明不同位置对于荧光发射贡献; 此外利用积分强度比值的变化还可得出 Eu 的占位倾向的变化。

2.3 光谱分析

2.3.1 紫外激发发光照相记录

图 5 为 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ (从左至右 $x=0 \sim 1$) 紫外发光照相记录。随 x 值增大, 254 nm 紫外激发下 ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 依次呈现深红色、红色、浅红色、粉红色、淡蓝色、蓝绿色、绿色、淡绿色的荧光; 365 nm 的紫外激发下 ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 依次呈紫色、粉紫色、淡粉紫色、淡蓝色、亮蓝色、蓝绿色、绿色、淡绿色的荧光。由此可见, 254 nm 激发下当 $x \geq 0.7$ 表现为绿光发射; 而在 365 nm 激发下时 $x \geq 0.3$ 时表现为绿光发射; 且两种激发条件下 ($\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}$)_{1.95}SiO₄ : 0.05Eu 粉末最亮。结合 2.1 结构分析结果可知, 紫外激发下 $\text{Ca}_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ ($\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 相荧光粉) 可用作红色荧光粉而 ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x$)_{1.95}SiO₄ : 0.05Eu ($x \geq 0.7$, 即 T 相或 Ba_2SiO_4 相荧光粉) 可用作绿色荧光粉。

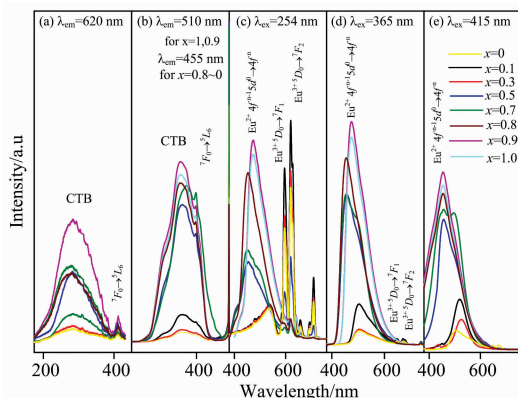


图 6 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 光谱图

Fig. 6 Photoluminescent spectra of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ ($x=0 \sim 1$, carbon powder 5 Wt%, 1 170 °C for 3.5 hours)

表 2 $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ 精细发射谱

Table 2 Data of $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ high-resolution emission spectrum (Carbon powder 5 Wt%, 1 170 °C for 3.5 hours)

compositon	Phase	Under 365 nm excitaion			Under 254 nm excitaion		
		Main center/nm	Center1/nm /center2/nm	Integral area ratio	Main center/nm	Center1/nm /center2/nm	Integral area ratio
$Ba_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$	Ba_2SiO_4 -phase	511	502/537	1.22	513	502/537	1.21
$(Ca_{0.1}Ba_{0.9})_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$		512	507/528	1.29	515	510/528	1.28
$(Ca_{0.2}Ba_{0.8})_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$	T-phase	453	452/493	1.12	455	454/495	1.08
$(Ca_{0.3}Ba_{0.7})_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$		455	448/493	1.11	456	452/493	1.01

由精细光谱图 7 和表 2 可知：T 相荧光粉比 Ba_2SiO_4 相荧光粉发射峰整体蓝移[与图 6(c)和(d)发射光谱一致]；且 T 相和 Ba_2SiO_4 相荧光粉均随着 Ba 离子增加光谱蓝移(通常伴随配位晶体场效应减弱伴随光谱蓝移)，结合 2.1 节结构分析可知 T 相因为 M1, M2 和 M5 配位数增加，而 Ba_2SiO_4 相则晶格参数的增大使得配位晶体场减弱)。随着 Ba 离子增加，T 相两个峰积分面积比值变化不大($x=0.7$ 比 $x=0.8$ 减小了 0.89%) 而 Ba_2SiO_4 相峰积分面积比值减小(5.43%)，这意味着固溶度会影响 Ba_2SiO_4 相 Eu^{2+} 占位倾向(Ca 离子固溶促进 Eu 离子进入 10 配位位置)但在 T 相中则不会。

nm)激发下绿光荧光寿命 571.8 ns (581.8 ns)，量子效率为 0.55 (0.72)。

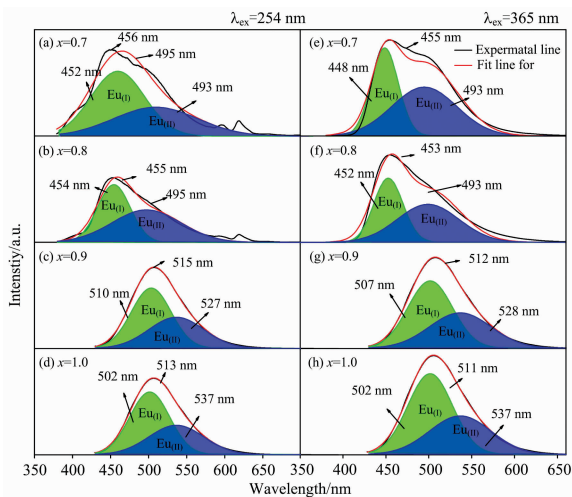


图 7 $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ 绿光发射精细谱

Fig. 7 High-resolution emission spectrum of green $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ phosphors (carbon powder 5 Wt%, 1 170 °C for 3.5 hours)

2.3.3 荧光寿命和量子效率

$(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ ($x=0\sim1$) 荧光粉的绿色荧光寿命及量子效率如图 8 所示。254 nm 激发下绿色荧光寿命分别为 0, 605.5, 602.0, 599.6, 595.3, 571.8 和 575.2 ns[图 8(a)]，且对应的量子效率分别为 0, 0.02, 0.10, 0.28, 0.40, 0.55 和 0.48[图 8(b)]。365 nm 激发下荧光寿命依次为 0, 620.5, 614.2, 611.6, 596.3, 581.8 和 586.3 ns[图 8(a)]，且对应的量子效率分别为 0, 0.08, 0.20, 0.38, 0.60, 0.72 和 0.65[图 8(b)]。由此可见：紫外激发下 $(Ca_{0.1}Ba_{0.9})_{1.95}SiO_4 : Eu$ 为最佳绿色荧光粉，在 254 nm (365

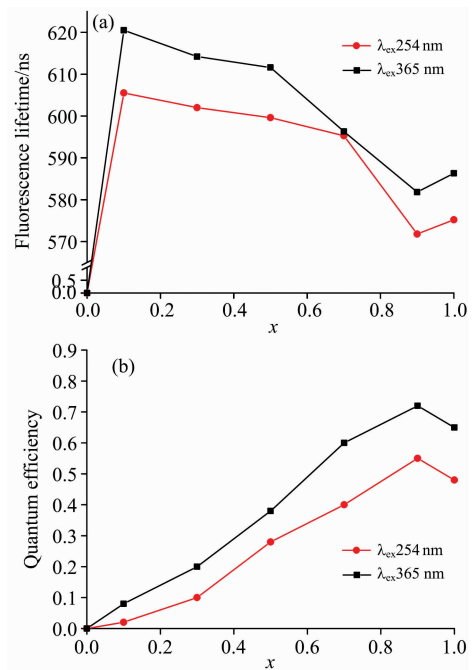


图 8 $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ (a) 荧光寿命与 (b) 量子效率
Fig. 8 $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ (a) fluorescence lifetime and (b) quantum efficiency ($x=0\sim1$ monitored at 455 nm, $x=0.9, 1$ monitored at 510 nm, carbon powder 5 Wt%, 1 170 °C for 3.5 hours)

3 结论

采用高温固相法在 1 170 °C 碳的还原气氛下保温 3.5 h 得到 $(Ca_{1-x}Ba_x)_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ ($x=0\sim1$) 系列荧光粉。物相分析表明当 $x=0$ 时物相为单一的 $\gamma-Ca_2SiO_4$ ；当 $0 < x < 0.7$ 时，粉体为 T 相和 $\gamma-Ca_2SiO_4$ 的混合相；当 $0.7 \leq x < 0.9$ 时粉体为 T 相；当 $0.9 \leq x \leq 1$ 时粉体为 Ba_2SiO_4 相；即在富钡端荧光粉为固溶相。Ba 离子增加使得 T 相荧光粉碱土离子配位和晶格参数增大，对 Ba_2SiO_4 相荧光粉碱土离子配位数无影响且对晶格参数影响也较小。结合 T 相和 Ba_2SiO_4 相粉末的 Eu4d 高分辨 XPS 可知 Ba 离子增加促进 T 相 Eu^{2+}/Eu^{3+} 比值增大但对 Ba_2SiO_4 相影响不明显。紫外激发下 $Ca_{1.95}SiO_4 : 0.05Eu$ ($\gamma-Ca_2SiO_4$ 相荧光粉) 可用作红色荧光粉

而 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ ($x \geq 0.7$, 即 T 相或 Ba_2SiO_4 相荧光粉) 可用作绿色荧光粉, 且 $(\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 为最亮绿光荧光粉[其荧光寿命为 571.8 ns (581.8 ns), 量子效率为 0.55 (0.72)] 结合 T 相和 Ba_2SiO_4 相精细发射谱可知, 紫外激发下 T 相比 Ba_2SiO_4 相荧光粉发射谱蓝移; 随着 Ba 离子增加, T 相比 Ba_2SiO_4 相荧光粉发射谱蓝移, 且 Ba 离子浓度会影响 Ba_2SiO_4 相 Eu^{2+} 占位倾向 (Ca 离子占据 9 配位, 当 Ca 离子较多 Eu 离子倾向进入 10 配位置) 但在 T 相作用则不明显。

通过调控 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 中 Ba 离子含量,

粉末物相组成可由混合相变为单相粉末, 在紫外激发下由红色荧光粉转变为绿色荧光粉 (其绿光发射峰中心可为 455 nm (T 相荧光) 或 510 nm (Ba_2SiO_4 相)), 荧光寿命在 570~620 ns, 量子效率在 0~72%) T 相中 Ba 离子促进二价 Eu 离子形成, 因而荧光亮度随着 Ba 含量增加而增大; 而 Ba_2SiO_4 相中 Ca 离子促使 $\text{Eu}_{(10\text{配位}}^{2+} / \text{Eu}_{(9\text{配位}}^{2+}$ 增大, ($\text{Eu}_{(10\text{配位}}^{2+}$ 比后者 $\text{Eu}_{(9\text{配位}}^{2+}$ 发光效率更高), 因此 $(\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 为最亮绿光荧光粉。由此可见, 阳离子固溶取代是调控 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ 荧光粉相组成、荧光颜色及亮度的有效手段, 可以根据实际应用需求调制所需荧光粉。

References

- [1] Bartosiewicz K, Babin V, Nikl M, et al. *Journal of Luminescence*, 2016, 173: 141.
- [2] Yu R, Wang J, Zhao Z, et al. *Materials Letters*, 2015, 160: 294.
- [3] Ji H, Huang Z, Xia Z, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(4): 2038.
- [4] Venkataravanappa M, Nagabhushana H, Darshan G P, et al. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 33: 226.
- [5] Ghahari M, Naeimi A R. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(12): 1171.
- [6] Han J K, Piquette A, Hannah M E, et al. *Journal of Luminescence*, 2014, 148(7): 1.
- [7] Cruz R T D, Braganca S R. *Ceramics International*, 2015, 41(3): 4775.
- [8] He L, Song Z, Jia X H, et al. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(7): 4146.
- [9] Han J K, Hannah M E, Piquette A, et al. *Journal of Luminescence*, 2015, 161: 20.
- [10] Nowak A, Szade J, Talik E, et al. *Materials Characterization*, 2016, 117: 9.
- [11] Biswal R C, Biswas K. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(1): 509.
- [12] Wang J M, Lin H, Huang Q M, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(7): 1789.
- [13] Sanchez Rayes R M, Kumar Y, Cortes-Jácome M A, et al. *Physica Status Solidi (A)*, 2017, 214(12): 1700229.
- [14] Van Uitert L G. *Journal of Luminescence*, 1984, 29(5-6): 1.

Cation Substitution-Dependent Phase Transition and Color-Tunable Emission in $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ Phosphor Series

WANG Yu¹, LUO Lan^{1, 2*}, GUO Rui¹, SUN Chuan-yao¹, GAO Ming-yuan¹

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 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) new phosphor series were prepared by high temperature solid-state reaction at 1170 °C under a reduction atmosphere for 3.5 hours in this paper. The matrix crystal structure, Eu ion valence, photoluminescence spectra and fluorescence lifetime and quantum efficiency had been investigated. The matrix phase constituents change as $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ($x=0$) \rightarrow T phase and $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ mixture ($0 < x < 0.7$) \rightarrow T phase ($0.7 \leq x < 0.9$) \rightarrow Ba_2SiO_4 ($0.9 \leq x \leq 1$) as Ba ion content increasing. By XRD analysis, it is known that $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$ powders form solid solution phases at the Ba-rich end, which are T-phase and Ba_2SiO_4 -phase. Precision measurement of lattice parameters had been also done to T-phase ($0.7 \leq x < 0.9$) and Ba_2SiO_4 phase ($x \geq 0.9$). For the former phase powder, the lattice parameters would increase because coordinated numbers for M1, M2, M5 sites are increasing as Ba ion content increasing, While, change from the latter one's lattice parameters would be neglecting. Moreover, Eu ions enter into the crystal lattice by substituting for alkaline earth ions, with a minor impact. The surveys of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra are similar, which all show characteristic electron binding energy peaks of $\text{Ba}(3p_{3/2})$, $\text{Ba}(3d_{3/2})$, $\text{Ba}(3d_{5/2})$, $\text{O}(1s)$, $\text{Eu}(4d)$ and $\text{Si}(2p_{3/2})$. The high-resolution spectrum of $\text{O}(1s)$ has two peaks, corresponding to lattice oxygen and interstitial oxygen defects (caused by Eu^{3+} substitution to alkaline earth ion⁺²), respectively. Moreover, the high-resolution XPS spectrums of the $\text{Eu}(4d_{5/2})$ shows that the

$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ratio would increase as the increasing of Ba ions in the T-phase powders, while the $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ratio of Ba_2SiO_4 -phase powders is not obviously changed. Ultraviolet photoluminescence photographs show that $\text{Ca}_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ (γ - Ca_2SiO_4 phase phosphors) could be used as red phosphors, while $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ ($x \geq 0.7$, T-phase (green emission centered at 455 nm) or Ba_2SiO_4 -phase phosphors (green emission peak centered at 510 nm) could green phosphors. T-phase phosphors emission is blue shift comparing with Ba_2SiO_4 phase phosphor. Both T-phase and Ba_2SiO_4 -phase phosphors are blue-shifted with the increase of x value. The brightest phosphor is $(\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9})_{1.95}\text{SiO}_4 : 0.05\text{Eu}$ (fluorescence lifetime 571.8 ns, quantum efficiency 55%, which is the shortest lifetime and highest efficiency among the green phosphors). The high-resolution photoluminescence emission spectra of green phosphor ($x \geq 0.7$) show that that Eu^{2+} prefers more the site with 10 coordination than the site with 9 coordination as x value decreasing in Ba_2SiO_4 -phase crystal (the Eu^{2+} activators with 10-coordination contribute more in green emission), but the site preference phenomenon is vague in the case of T-phase crystal. Overall, cation substitution (i. e. controlling the x value) should be a valid way to adjust the phase constituent, lattice, ion valence, photoluminescence CIE value and intensity for the phosphor.

Keywords Alkaline soil silicates; Eu; Crystal structure; X-ray photoelectron spectroscopy; Photoluminescence spectra

(Received May 14, 2019; accepted Oct. 2, 2019)

* Corresponding author