

文章编号: 1000-7032(2010)01-0054-05

Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ 绿色发光粉的低温合成及光致发光

章少华¹, 胡江峰¹, 周明斌¹, 王建军¹, 谢 冰²

(1. 南昌大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330031; 2. 南昌大学 分析测试中心, 江西 南昌 330029)

摘要: 采用 CaCl₂ 作助熔剂同时又作反应物, 利用固相法在碳还原气氛下合成了 Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ 发光粉, 确定其最佳的合成条件为按 CaCO₃、Mg(OH)₂、SiO₂、CaCl₂ 的量的比 1.5:1:2:2.4 称取原料, 烧结温度为 900 °C, 烧结时间为 3 h。合成的样品可被 360~480 nm 的光有效激发, 得到发射峰值位于 529 nm 的绿光。该发光粉 Eu²⁺ 的最佳掺杂摩尔分数为 0.02。与高温法相比, 低温法制备的 Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ 发光粉激发光谱形状表现出一些差别, 并且发射光强度显著增强, 低温制备的 Ca₂MgSi₂O₇:0.02Eu²⁺ 的发射强度是高温制备样品的 261%。

关键词: 发光粉; Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺; 助熔剂; 低温合成; 光致发光

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 7855

文献标识码: A

1 引 言

硅酸盐基质具有较高的化学稳定性和热稳定性, 而且高纯二氧化硅原料价廉易得, 因此稀土离子激活的硅酸盐发光材料引起了人们的重视。稀土硅酸盐发光粉常用的合成方法有溶胶-凝胶法^[1, 2]和高温固相法^[3, 4]等。而高温固相法工艺简单, 合成的发光粉发光强度和发光效率较高。稀土离子激活的 Ca₂MgSi₂O₇ 基质发光粉可广泛用于白光 LED 照明、长余辉材料及飞点扫描发光粉^[5-11]等领域。但目前所见的用高温固相法制备的 Ca₂MgSi₂O₇ 基质的发光粉合成的温度普遍在 1 200~1 400 °C^[12, 13], 在世界能源紧缺的背景下, 降低发光粉的合成温度, 提高发光粉的发光强度为人们所关注。

本文采用固相法, 用 CaCl₂ 作助溶剂的同时又作反应物, 在较低温度下合成了 Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ 发光粉。探讨了 Eu²⁺ 激活的 Ca₂MgSi₂O₇ 发光粉在近紫外光激发下的荧光性质, 进一步验证了 Ca₂MgSi₂O₇ 的晶体结构。并与高温合成方法制备的样品的发光性能进行了比较。

2 实 验

实验所用材料为 CaCO₃ (A. R.)、Mg(OH)₂

(A. R.)、SiO₂ (A. R.)、CaCl₂ (A. R.)、Eu₂O₃ (99.99%)。按一定比例称取 CaCO₃、Mg(OH)₂、SiO₂、Eu₂O₃, 放入玛瑙研钵中充分研磨, 再加入一定量的 CaCl₂, 研磨均匀后, 置于坩埚中, 利用高温固相反应, 在碳还原气氛中于不同温度下烧结 2~4 h, 热取出冷却至室温, 得到 Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ 样品。采用德国 Bruker D-8 型 X 射线衍射仪 (辐射源为 Cu 靶 K α , $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$, 40 kV, 40 mA, 扫描范围 10°~80°) 测定样品的粉末 XRD 图。采用日本日立公司 FS F-4500 荧光分光光度计测试样品的激发光谱和发射光谱 (激发源为 150 W 氙灯, 波长准确度 $\pm 2.0\ \text{nm}$)。

3 结果与讨论

3.1 原料的配比

当按 CaCO₃、Mg(OH)₂、SiO₂、CaCl₂ 的量的比为 $x:1:2:2.4$ 称取原料时, 只改变 CaCO₃ 的含量, 在烧结温度为 850 °C, 烧结时间为 3 h 时, 合成样品的 XRD 谱图如图 1 所示。从图中可看出, 当 $x=1$ 时, 合成的样品除了 Ca₂MgSi₂O₇ 外, 还有少量 CaMgSi₂O₆ 生成。随着 CaCO₃ 含量的增加, 生成物中的 CaMgSi₂O₆ 逐渐减少; 当 $x=1.5$ 时, CaMgSi₂O₆ 基本消失。因 CaCl₂ 在烧结中即作助

收稿日期: 2009-05-26; 修订日期: 2009-07-08

基金项目: 江西省教育厅科研项目 (Z02293) 资助

作者简介: 章少华 (1967-), 男, 江西余干人, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: shaohua.zhang@gmail.com, Tel: (0791)3969553

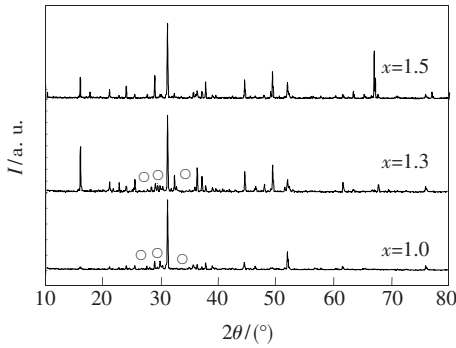


图 1 不同 CaCO_3 用量制备样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples sintered at different CaCO_3 concentration (○: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)

溶剂, 又充当反应物, 因此它没有完全反应。

3.2 烧结温度

CaCO_3 的量 $x = 1.5$ 时, 只改变烧结温度, 烧结时间均为 3 h, 合成样品的 XRD 谱图如图 2 所示。

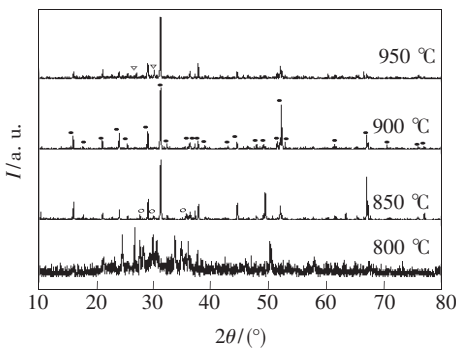


图 2 在不同温度下制备的样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of samples sintered at different temperature (·: $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; ○: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; ▽: CaSiO_3)

实验结果表明: 当烧结温度为 800 °C 时, 合成的样品中含有大量的 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、 CaSiO_3 等杂相; 当烧结温度为 850 °C 时, 合成样品中除了 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 外, 还有少量的 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 杂相; 当温度在 900 °C 时, 合成样品的 XRD 谱图与 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的 JCPDS 标准卡 (编号: 88-0778) 一致, 为 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 纯相; 当烧结温度继续升高时, 又出现了杂相 CaSiO_3 。因此, 选择最佳烧结温度为 900 °C。在该条件下, 合成了镁长石结构的 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, 属四方晶系, Ca^{2+} 与 O^{2-} 形成 8 配位数的 Ca^{2+} [14]。

3.3 烧结时间

按上述原料配比和烧结温度, 只改变烧结时间, 合成样品 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的 XRD 谱图如图

3 所示。从图中可看出, 当烧结时间为 2 h 时, 样品中同时含有 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、 CaSiO_3 与 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 相; 当烧结时间延长至 3 h 时, 合成样品的谱图与标准 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的 XRD 谱图一致。因此确定最佳烧结时间为 3 h。

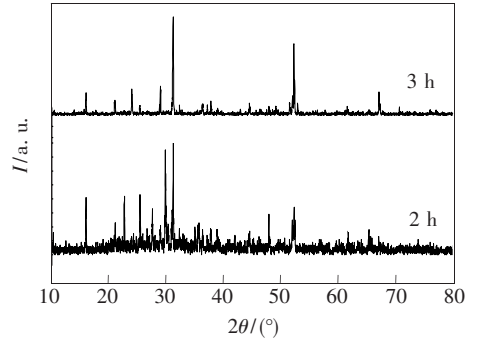


图 3 不同烧结时间制备的样品 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of samples sintered for different time

3.4 光谱特性

按合成条件, 所得样品的激发光谱与发射光谱如图 4。从图 4 可知, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光粉可被 360 ~ 480 nm 的光有效激发, 表明非常适合制成从近紫外光到蓝光激发的 LED 用发光粉。在 400 nm 近紫外光激发下, 发射光谱为最大发射峰值位于 529 nm, 半峰全宽为 78 nm, 发光颜色为绿色, 属于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁的宽带发射。但发射峰两边稍不对称, 这可能是由于激发光谱与发射光有部分重叠, 发射光产生了再吸收现象。从 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱中只观察到 529 nm 的发射峰, 说明在四方晶系的 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 中只有 8 配位的 Ca^{2+} , 而 Eu^{2+} 只取代这个 8 配位的 Ca^{2+} 的位置, 这与 Aitasaloa 等 [15] 报道的结果一致。

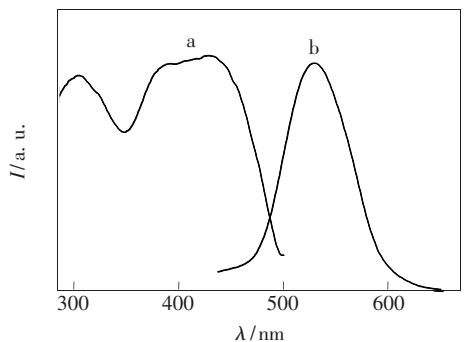


图 4 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱 (a) 与发射光谱 (b)
Fig. 4 Excitation spectrum (a) and emission spectrum (b) of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$

3.5 不同制备方法的发光性能比较

为了便于讨论,把上述合成 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光粉的方法称为低温法。按化学计量比称取 CaCO_3 (A. R.)、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (A. R.)、 SiO_2 (A. R.)、 Eu_2O_3 (99.99%),按质量分数为3%称取 H_3BO_3 (A. R.)作为助熔剂,放入玛瑙研钵中充分研磨后,置于刚玉坩埚中,利用高温固相法,在碳还原气氛中于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下烧结4 h,热取出冷却至室温,得到 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 样品,这种合成方法称为高温法。

图5是用两种不同方法合成的样品的激发光谱。曲线a,b分别为低温法和高温法合成的 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 样品的激发光谱,它们的形状相似,但前者的强度明显强于后者。曲线a的三个明显的激发峰分别位于 $306,387,430\ \text{nm}$ 处,它们的相对强度比为 $0.92:0.96:1.00$ 。而曲线b的三个明显激发峰分别位于 $308,388,432\ \text{nm}$ 处,与低温法的激发峰位置基本相同,但形状出现差异,三个激发峰的相对强度比为 $0.59:0.93:1.00$ 。

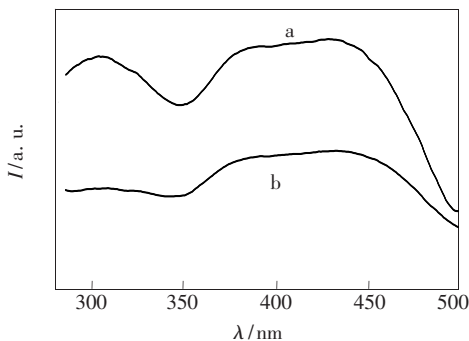


图5 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱,(a)低温法;(b)高温法。

Fig. 5 Excitation spectrum of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$. (a) Low sintering temperature method; (b) High sintering temperature method.

图6是两种不同方法合成的样品在 $400\ \text{nm}$ 的光激发下的发射光谱。曲线1~5与曲线6~10分别是用低温法与高温法制备的 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.07$) 样品的发射光谱。从图中可看出,两种方法制备的样品, Eu^{2+} 的掺杂摩尔分数为0.02时发光强度达到最大值。曲线6~10的主峰在 $532\ \text{nm}$ 处,强度普遍低于曲线1~5的强度。其中低温法制备的 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 发光粉发射光强度是高温

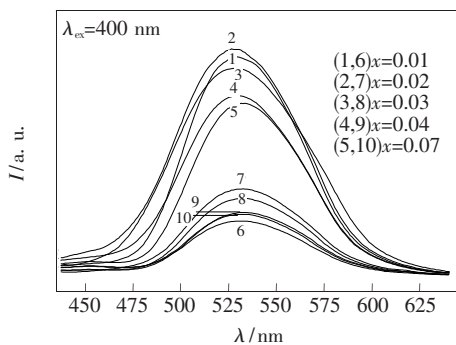


图6 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱(低温法:1. $x=0.01$, 2. $x=0.02$, 3. $x=0.03$, 4. $x=0.04$, 5. $x=0.07$; 高温法:6. $x=0.01$, 7. $x=0.02$, 8. $x=0.03$, 9. $x=0.04$, 10. $x=0.07$)

Fig. 6 Emission spectrum of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}$ (Low temperature method: 1. $x=0.01$, 2. $x=0.02$, 3. $x=0.03$, 4. $x=0.04$, 5. $x=0.07$; High temperature method: 6. $x=0.01$, 7. $x=0.02$, 8. $x=0.03$, 9. $x=0.04$, 10. $x=0.07$)

法的261%。低温法制备的样品发光强度明显强于高温法,其原因可能有以下三个方面:从图7的不同制备方法所得样品的XRD图谱比较可知,高温法制备的样品还有少量 SiO_2 未能反应完全,低温法制备的样品物相比较纯,因此发光强度相对较强;用低温法制备 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光粉, CaCl_2 的加入作为反应物的同时,在发光体形成过程中起帮助熔化和熔媒作用,因此可以降低基质形成晶体的烧结温度和促使激活剂进入晶格形成发光中心,进而提高发光强度;当有 CaCl_2 存在时,氯离子具有一定的还原性,更有利于 Eu^{3+} 被完全还原成 Eu^{2+} 。

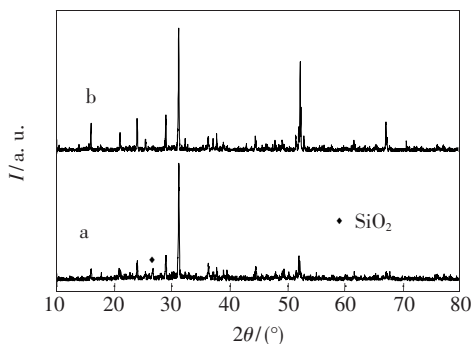


图7 不同制备方法制备的样品XRD谱图,(a)高温法;(b)低温法。

Fig. 7 XRD patterns of the samples sintered with different method. (a) High temperature method; (b) Low temperature method.

4 结 论

采用固相法, 利用 CaCl_2 在烧结过程中即作助熔剂又充当反应物, 在较低温度下合成了 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光粉。并确定其最佳反应条件为按 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 SiO_2 、 CaCl_2 的量的比 1.5:1:2:2.4 时, 烧结温度为 900 °C, 烧结时间为 3 h。合成的样品发射主峰位于 529 nm 的绿光, 为 Eu^{2+} 取代 8 配位的 Ca^{2+} 而产生 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃

迁所至。该发光粉可被 360 ~ 480 nm 的光有效激发, 是一种性能良好的适于从近紫外光到蓝光激发的 LED 用发光粉材料。与高温法相比, 低温法制备的 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 发光粉激发光谱形状出现差异, 并且发射光强度显著增强, 其中低温合成的 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 发射强度是高温粉的 261%, 其原因是低温法合成的物相更纯、 CaCl_2 的加入有助熔剂作用及氯离子具有一定的还原性更有利于 Eu^{3+} 被完全还原成 Eu^{2+} 。

参 考 文 献:

- [1] Lei Fang, Xu Chongfu, Yang Minli, *et al.* Preparation of blue phosphor $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ with sol-gel method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **27**(4):479-483 (in Chinese).
- [2] Gao Lizhen, Li Tianfeng, Yan Yuli, *et al.* Preparation by sol-gel process and photoluminescence of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ nanoparticles [J]. *J. Xuchang University* (许昌学院学报), 2006, **25**(5):41-43 (in Chinese).
- [3] Qiao Bin, Zhang Zhongtai, Tang Zilong, *et al.* Preparation of $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ -based red phosphors coactivated with Eu^{2+} and Mn^{2+} [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 2003, **21**(2):191-195 (in Chinese).
- [4] Li Xuezheng, Wang Dajian, Gu Tiecheng, *et al.* Sol spray-microwave sintering and luminescence properties of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ hosted phosphors for white light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):989-995 (in Chinese).
- [5] Zhang Mei, Wang Jing, Ding Weijia, *et al.* Luminescence properties of $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) phosphors and their effects on yellow and blue LEDs for solid-state lighting [J]. *Opt. Mater.*, 2007, **30**(4):571-578.
- [6] Fei Qin, Chang Chengkang, Mao Dali. Luminescent properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_6$ and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ long lasting phosphors activated by Eu^{2+} and Dy^{3+} [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2005, **390**(2):133-137.
- [7] Blasse G, Bril A J. Investigation of Ce^{3+} activated phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**(12):5139-5145.
- [8] Chen Yonghu, Cheng Xuerui, Qi Zeming, *et al.* Study on the luminescent properties of the white long afterglow phosphors $\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{5+x}:\text{Dy}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):119-123 (in Chinese).
- [9] Sun Xiaoyuan, Zhang Jiahua, Zhang Xia, *et al.* Long lasting yellow phosphorescence in $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(4):665-669 (in Chinese).
- [10] Gu Yunxin, Wang Hongzhi, Li Yaogang, *et al.* Luminescence properties of Eu^{2+} doped CaSiO_2N_2 phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(4):689-694 (in Chinese).
- [11] Li Xuezheng, Wang Dajian, Gu Tiecheng, *et al.* Sol spray-microwave sintering and luminescence properties of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ hosted phosphors for white light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):989-995 (in Chinese).
- [12] Chang Chunkuei, Chen Tengming. White-light generation under violet-blue excitation from tunable green-to-red emitting $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Mn}$ through energy transfer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(16):161901-1-3.
- [13] Jiang Ling, Chang Chengkang, Mao Dali, *et al.* Luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphor activated by $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and Nd^{3+} [J]. *Opt. Mater.*, 2004, **27**(1):51-55.
- [14] Yang H, Hazen R M, Downs R T, *et al.* Structural change associated with the incommensurate normal phase transition in akermanite, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, at high pressure [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 1997, **24**(7):510-519.
- [15] Aitasalo T, Hölsä J, Kirm M, *et al.* Persistent luminescence and synchrotron radiation study of the $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ materials [J]. *Radiation Measurements*, 2007, **42**(4):644-647.

Preparation and Photoluminescence of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor Powder

ZHANG Shao-hua¹, HU Jiang-feng¹, ZHOU Ming-bin¹, WANG Jian-jun¹, XIE Bing²

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. Center of Analysis and Testing, Nanchang University, Nanchang 330029, China)

Abstract: Alkaline earth silicate $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphors were prepared under a reducing atmosphere by solid-state reaction using CaCl_2 as flux medium and starting materials. Samples sintered under different CaCO_3 concentration, different temperatures and different time were obtained. The effect of these conditions on the structure was studied by X-ray diffraction (XRD). The synthetic conditions were optimized at the molar ratio of starting materials $\text{CaCO}_3:\text{Mg}(\text{OH})_2:\text{SiO}_2:\text{CaCl}_2$ equal to 1.5:1:2:2.4, sintering temperature 900 °C and sintering time 3 h. The photoluminescence (PL) spectra of the as-prepared phosphor powders were measured. The results indicated that the $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor can be effectively excited by the light in the wavelength range of 360 ~ 480 nm and emission spectrum shows a broad green emission band centered at 529 nm with a bright green emission. And it is possible to determine the distribution of this broad emission band in the spectrum associated with transition from the 4f5d level of Eu^{2+} ion which only replaces the Ca^{2+} ion site with a coordinate number of eight. Furthermore, the broad green emission band is asymmetric as a result of the re-absorption of the blue light by the green-emission light. The $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphors were also synthesized at 1 200 °C for 4 h in a reducing atmosphere using H_3BO_3 as flux medium and CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2 as starting materials. Comparing the high temperature and low temperature methods, we found that their excitaton spectrum profiles are different, and the emission intensity of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.07$) phosphor prepared at 900 °C is higher than that of powders prepared at 1 200 °C.

Key words: phosphor powder; $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$; flux medium; low synthetic temperature; PL

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 7855

Document code: A

Received date: 2009-05-26

重要启示

本刊为方便广大作者的论文进行国际交流,并进一步加快我刊国际化进程,现向广大作者征集相关英语全文写作论文。对专家和编委审查合格的论文,我们将采取优先发表等优惠措施,欢迎广大作者踊跃投寄英语全文写作的学术论文。论文征集范围仍参见《发光学报》征稿简则。

《发光学报》编辑部