文章编号：1000-7032(2010)03-0316-05

Ca^{2+} 掺杂对 $BaMgSiO_4:Eu^{2+}$ 发光材料发光性能的影响

杨创涛[1]，陈清清[1]，孟建新[2*]，刘应亮[2]
（1. 暨南大学 化学系，广东 广州 510632； 2. 暨南大学 纳米化学研究所，广东 广州 510632）

摘要： 采用高温固相法于弱还原气氛中制备了 $Ba_{1-x}Ca_xMgSiO_4:Eu^{2+}$（$x\leqslant0.15$）发光材料，测量其光谱特性，分析 Ca^{2+} 掺杂对该发光材料光谱的影响。XRD 图谱研究表明：Ca^{2+} 在 $BaMgSiO_4$ 基质中极限溶解度 $x=0.075$。发光性能研究表明，当 Ca^{2+} 掺入量从0增加至0.05时，最强发射峰从498 nm蓝移至450 nm，在掺入量为0.075时，激发和发射强度达到最强，而随着 Ca^{2+} 掺入量的增加激发光谱的形状也发生变化。从 Ca^{2+} 取代不同点阵位的 Ba^{2+}，并结合晶体场强度的变化讨论了光谱变化的原因。

关 键 词： $Ba_{1-x}Ca_xMgSiO_4:Eu^{2+}$；发射光谱；激发光谱；XRD
中图分类号： O482.31 **PACS：** 78.55.Hx **PACC：** 3250F；7855 **文献标识码：** A

1 引 言

白光LED具有体积小、发热量低、耗电量少、寿命长和反应速度快等特点，有望成为第四代照明光源。以蓝色LED的蓝色光与YAG荧光粉的黄色光组合而成白光LED是目前主流的商品化白光LED，但存在色坐标漂移，显色指数低等缺点，因此寻找可用于白光LED的荧光材料目前是人们关注的焦点[1~7]。Eu^{2+} 掺杂硅酸盐发光材料由于具有良好的化学稳定性和热稳定性，同时基质原料来源丰富、价格便宜，而成为研究人员的研究重点。Jong Su Kim 等[8]通过高温固相法制备了 $Ba_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$，Mn^{2+} 发光材料，该发光材料可被375 nm波长的光激发，发射蓝、绿和红三种颜色的光，可用作白光LED的发光材料。Sivakumar 等[9]制备了 $BaMgSiO_4$：Eu^{2+}，Ce^{3+} 发光材料，该材料可被近紫外光激发，发出较强的绿光，可作为潜在的白光LED用绿色荧光粉。但在上述的研究中所涉及的基质一般都比较单一，而 Eu^{2+} 离子的发光受基质晶体结构的影响很大，在不同的基质中可以发出从紫外到红光范围内的各波段的光，可通过对基质结构的微调，对发光材料进行改性制备可调发光粉[10~15]。本文通过高温固相反应方法，在还原气氛下，制备了 $BaMgSiO_4:Eu^{2+}$ 发光材料，并通过 Ca^{2+} 掺杂对此基质进行修饰，研究了发光性质的改变，从结构变化上解释发光特性改变的规律性。

2 实 验

2.1 发光粉的制备

采用高温固相法合成样品，所用的原料为：$BaCO_3$，MgO，SiO_2，$CaCO_3$，H_3BO_3 及 Eu_2O_3（以上试剂中 MgO，SiO_2 为光谱纯，Eu_2O_3 纯度为4N，其它试剂为分析纯）。按 $Ba_{1-x-y}Ca_xSiO_4:yEu^{2+}$ 的化学计量比配料并加入一定量的 H_3BO_3 作为助熔剂。称取各种原料后，在玛瑙研钵中充分研磨，使其混合均匀，然后置于氧化铝坩埚内，在1 100 ℃下，95% N_2-5% H_2 还原气氛的管式炉中焙烧3 h。然后将所得样品粉碎，即可得到粉末样品。

2.2 粉体结构及光学性能测试

借助粉末X射线衍射技术（衍射仪型号为MSAL-XD2）对样品进行物相和结构分析，Cu靶，$\lambda=0.154\ 06$ nm，测试电压为36 kV，工作电流为20 mA。使用Hitachi F-4500型荧光分光光度计测定样品的激发光谱和发射光谱，采用Xe灯作为激发光源。

收稿日期： 2009-06-04；**修订日期：** 2009-07-20
基金项目： 国家自然科学基金(30670523)；广东省自然科学基金团队项目(05200555)资助项目
作者简介： 杨创涛(1985－)，男，广东普宁人，主要从事无机发光材料的研究。
E-mail：toyangchuangtao@yahoo.cn
*：通讯联系人；E-mail：tmjx@jnu.edu.cn，Tel：(020)85220223

3　结果与讨论

3.1　$BaMgSiO_4$：Eu^{2+} 的 XRD 分析

图 1 为 $Ba_{0.98}MgSiO_4$：$0.02Eu^{2+}$ 的 XRD 图，产物的主衍射峰与 JCPDS 卡片（NO16-573）对比一致，所制得的产物基本为 $BaMgSiO_4$ 纯相。Eu^{2+} 掺入后并没有出现与 Eu 相关的化合物，这表明 Eu^{2+} 可能进入 $BaMgSiO_4$ 晶格中，形成固溶体，没有对 $BaMgSiO_4$ 发光基质的结构产生影响。XRD 图谱中出现少量对应于 B_2O_3 的杂峰，表明助熔剂 H_3BO_3 的添加会导致少量 B_2O_3 杂相的出现。

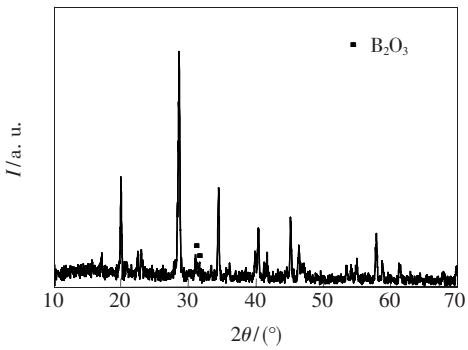

图 1　$Ba_{0.98}MgSiO_4$：$0.02Eu^{2+}$ 荧光粉的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of $Ba_{0.98}MgSiO_4$：$0.02Eu^{2+}$ phosphor

3.2　Ca^{2+} 对 $BaMgSiO_4$：Eu^{2+} 光谱的影响

3.2.1　Ca^{2+} 对 $BaMgSiO_4$：Eu^{2+} 发射光谱的影响

在保持其它条件相同的情况下，改变钡钙的含量，以考察其对 $Ba_{0.98}MgSiO_4$：$0.02Eu^{2+}$ 发光材料光谱特性的影响。图 2 为不同 Ca^{2+} 掺入量形成的 $Ba_{0.98-x}Ca_xMgSiO_4$：$0.02Eu^{2+}$ 发光材料的发射光谱，从图中可以看出，不掺 Ca^{2+} 时，发射光谱的发射主峰位于 500 nm 附近，当 Ca^{2+} 的掺入量为 0.025 时，450 nm 处开始有明显的发射现象，

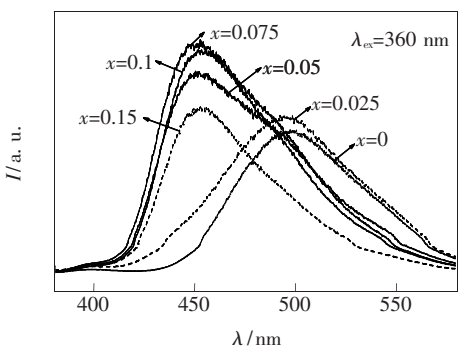

图 2　$Ba_{0.98-x}Ca_xMgSiO_4$：$0.02Eu^{2+}$ 发光粉的发射光谱

Fig. 2　Emission spectra of $Ba_{0.98-x}Ca_xMgSiO_4$：$0.02Eu^{2+}$ phosphor

498 nm 处的发射主峰的发射强度也有所增强。随着 Ca^{2+} 的掺入量的增强，450 nm 处发射峰的强度快速增强，当 Ca^{2+} 的掺入量达到 0.05 后，发射主峰蓝移至 450 nm，总的发光强度也有明显的增强，之后发射主峰保持在 450 nm 附近，而荧光强度则是在 Ca 的掺入量为 0.075 时达到最强。此后，随着 Ca^{2+} 的掺入量的增加，荧光强度开始减弱，而 450 nm 处发射主峰的位置基本不变。

3.2.2　Ca^{2+} 对 $BaMgSiO_4$：Eu^{2+} 激发光谱的影响

图 3 为不同 Ca^{2+} 掺入量形成的 $Ba_{0.98-x}Ca_xMgSiO_4$：$0.02Eu^{2+}$ 发光材料的激发光谱。从图中可以看出，无 Ca^{2+} 掺杂时激发光谱由波长在 290 ~ 430 nm 范围的宽激发带组成，主峰值分别位于 310，360，400 nm 附近，属于 Eu^{2+} 的 4f→5d 跃迁吸收带。随着 Ca^{2+} 的掺入，激发峰的形状和强度发生变化，在 Ca^{2+} 掺入量为 0 ~ 0.075 的范围内，随着 Ca^{2+} 掺入量的增加，激发峰逐渐增强，360 nm 附近的激发峰的增强程度明显较其它两处的激发峰大；当 Ca^{2+} 掺入量达到 0.1 时，360 nm 附近的激发峰开始减弱，但 400 nm 附近的激发峰却有所增强，之后随着 Ca^{2+} 掺入量的增加激发光谱总体减弱。

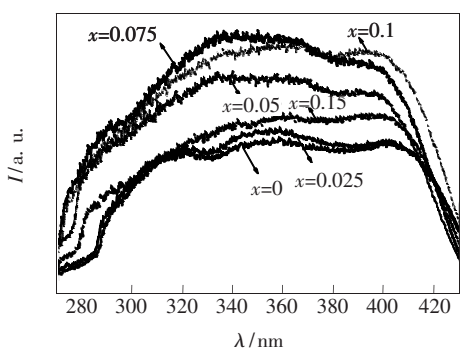

图 3　$Ba_{0.98-x}Ca_xMgSiO_4$：$0.02Eu^{2+}$ 发光粉的激发光谱

Fig. 3　Excitation spectra of $Ba_{0.98-x}Ca_xMgSiO_4$：$0.02Eu^{2+}$

3.3　$Ba_{1-x}Ca_xMgSiO_4$：Eu^{2+} 的光谱变化规律

文献[16]表明，在 $BaMgSiO_4$ 结构中，存在着三种数量相等的 Ba^{2+} 格位，分别为 Ba(1)，Ba(2) 和 Ba(3)：Ba(1) 和 Ba(2) 都与 9 个氧离子相配合，其平均 Ba-O 距离分别为 0.289 nm 和 0.294 nm；Ba(3) 则与 6 个氧离子配合，平均 Ba-O 距离为 0.274 nm。当掺入 Eu^{2+} 时，Eu^{2+} 将取代 Ba^{2+} 占据这三种点阵位，占据 Ba(1) 和 Ba(2) 的 Eu^{2+} 其发射峰都在 498 nm 附近，激发峰分别在 360

nm 和 400 nm 附近;而占据 Ba(3)的 Eu^{2+} 的发射峰和激发峰则分别在 400 nm 和 310 nm 附近。图 4 为所得 $Ba_{0.98-x}Ca_xMgSiO_4:0.02Eu^{2+}$ ($x=0$, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15)材料的 XRD 图谱,由图可看出,当 Ca^{2+} 掺入量小于 0.075 时,基质未出现 $CaMgSiO_4$ 晶相的衍射峰,表明 Ca^{2+} 完全溶解于 $BaMgSiO_4$ 基质中。由于 Ba(2)处的平均 Ba-O 距离较其它两处的大,Ca^{2+} 将优先取代该点阵位的 Ba^{2+},而 Ca^{2+} 的半径小于 Ba^{2+},导致 $BaMgSiO_4$ 的晶体结构可能出现畸变,Ba(1)周围的晶体场强度减弱,占据 Ba(1)的 Eu^{2+} 的 5d 能级的能级劈裂变小,其 $4f^65d^1$ 态移向高能,发射峰蓝移,激发和发射强度增强[11,12]。这在激发和发射光谱中就表现为随着 Ca^{2+} 的掺入量从 0 增加至 0.075 时,360 nm 处的激发峰强度的增强程度明显较其它两处高,而 450 nm 处的发射强度也逐渐增强,并在 Ca^{2+} 掺入量为 0.075 时,达到最大值。此后,随着 Ca^{2+} 掺入量的增加,Ca^{2+} 在 Ba(2)点阵位的溶解度达到饱和,开始有部分其他

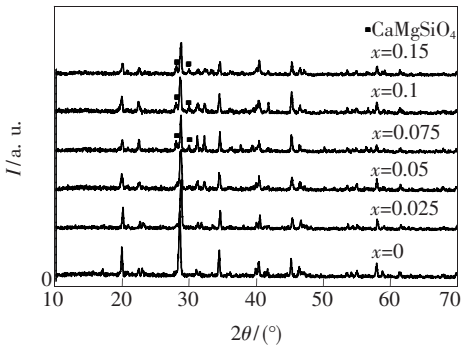

图 4 $Ba_{0.98-x}Ca_xMgSiO_4:0.02Eu^{2+}$ 的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of $Ba_{0.98-x}Ca_xMgSiO_4:0.02Eu^{2+}$ phosphors

格位的 Ba^{2+} 完全被 Ca^{2+} 取代转变为 $CaMgSiO_4$ 晶相,XRD 图中开始出现 $CaMgSiO_4$ 晶相的衍射峰,这也说明了 Ca^{2+} 在基质 $BaMgSiO_4$ 中的固溶点在 0.075 左右。而此时 Ca^{2+} 在 Ba(1)点阵位的溶解度尚未达到饱和,随着 Ca^{2+} 掺入量的增加,继续有 Ba(1)点阵位的 Ba^{2+} 被 Ca^{2+} 取代,这在激发光谱中表现为 360 nm 处的激发峰减弱,400 nm 处的激发峰增强。当 Ca^{2+} 的掺入量达到 0.1 后,Ca^{2+} 在 Ba(1)点阵位的溶解度也达到饱和,并且由 $BaMgSiO_4$ 向 $CaMgSiO_4$ 结构转变引起的杂质猝灭随着 Ca^{2+} 的掺入量的继续增加而增强,使得激发和发射强度逐渐减弱。

4 结 论

用高温固相法制备 $Ba_{1-x}Ca_xMgSiO_4:Eu^{2+}$ 发光粉,发光粉中 Ca^{2+} 的掺入对其光谱特性有很大影响,激发光谱和发射光谱测量结果表明:随着 Ca^{2+} 的掺入量从 0 增加至 0.075,发射光波长从 498 nm 蓝移至 450 nm,激发和发射强度则在 Ca^{2+} 的掺入量为 0.075 时达到最强,激发光谱的形状也随着 Ca^{2+} 掺入量的增加而变化。激发和发射光谱的这种变化可以用 Ca^{2+} 取代 $BaMgSiO_4$ 基质中不同点阵位的 Ba^{2+},并结合晶体场强进行解释。从 XRD 光谱还可看出:Ca^{2+} 在 $BaMgSiO_4$ 基质中的固溶点在 0.075 左右。这种发光粉的激发波长在 310 ~ 410nm 范围有较强的激发,发射谱带也较宽,很适合用于紫外和近紫外 LED 芯片封装白光 LED,而且通过改变 Ca^{2+} 的含量,还可调节发射光谱的峰值波长,进而可以调整白光 LED 的色坐标和显色指数等指标,因此该发光粉用于制作白光 LED 有着广阔的前景。

参 考 文 献:

[1] Yu Quanmao, Liu Yufeng, Wu Shan, *et al.* Luminescent properties of $Ca_2SiO_4:Eu^{3+}$ red phosphor for trichromatic white light emitting diodes [J]. *J. Rare Earths*, 2008, **26**(6):783-786.

[2] Yuan Shuanglong, Chen Xianlin, Zhu Chaofeng, *et al.* Eu^{2+}, Mn^{2+} co-doped $(Sr, Ba)_6BP_5O_{20}$——A novel phosphor for white-LED [J]. *Optical Materials*, 2007, **30**(1):192-194.

[3] Taehyung Kim, Shinhoo Kang. Potential red phosphor for UV-white LED device [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**: 964-966.

[4] Park W J, Jung M K, Kang S M, *et al.* Synthesis and photoluminescence characterization of $Ca_3Si_2O_7:Eu^{2+}$ as a potential green-emitting white LED phosphor [J]. *J. Phys. and Chem. of Solids*, 2008, **69**(5-6):1505-1508.

[5] Wang Jilei, Wang Dajian, Li Lan, *et al.* Preparation of single host silicate phosphors for white LEDs and its photolumines-

cent properties [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(4):463-468 (in Chinese).

[6] Fang Fubo, Wang Yaohao, Song Daihui, *et al.* Spectrascopic analysis of white LED attenuation [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):353-357 (in Chinese).

[7] Wang Jian, Huang Xian, Liu Li, *et al.* Effect of temperature and current on LED luminous efficiency [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):358-362 (in Chinese).

[8] Jong Su Kim, Kwon Taek Lim, Yong Seok Jeong, *et al.* Full-color $Ba_3MgSi_2O_8$: Eu^{2+}, Mn^{2+} phosphors for white-light-emitting diodes [J]. *Solid State Communications*, 2005, **135**(1-2):21-24.

[9] Sivakumar V, Varadaraju U V. Ce^{3+}-Eu^{2+} energy transfer studies on $BaMgSiO_4$ [J]. *J. Electrochemical Society*, 2007, **154**(5):167-171.

[10] Liu Hongli, He Dawei, Shen Fang. Luminescence properties of green-emitting phosphor (Ba_{1-x}, Sr_x)$_2SiO_4$: Eu^{2+} for white LEDs [J]. *J. Rare Earths*, 2006, **24**(1):121-124.

[11] Wang Xifeng, Wen Jiaqi, Xa Wei, *et al.* Preparation, luminescence and application of $Sr_{2-x}Ba_xSiO_4$: Eu phosphor for light-emitting diodes [J]. *J. Chin. Ceramic Soc.* (硅酸盐学报), 2008, **36**(8):1119-1123 (in Chinese).

[12] Meng Yanshang, Wang Dajian, Wu Jun, *et al.* The effects of Mg^{2+} ions on the microstructure and photoluminescence of $Sr_2Al_2SiO_7$: Eu^{2+} phosphor [J]. *J. Funct. Mater.* (功能材料), 2008, **3**(39):361-363 (in Chinese).

[13] Li Huijuan, Shao Qiyue, Dong Yan, *et al.* The thermal quenching of YAG: Ce^{3+} phosphors for white LED application [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):984-988 (in Chinese).

[14] Li Xuezheng, Wang Dajian, Gu Tiecheng, *et al.* Sol spray-microwave cancining and luminescence properties of $Ba_3MgSi_2O_8$ hosted phosphors for white light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):989-995 (in Chinese).

[15] Yang Yi, Jin Shangzhong, Shen Changyu, *et al.* Spectral properties of alkaline earth composite silicate phosphors for white-LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):800-804 (in Chinese).

[16] Peng Mingying, Pei Zhiwu, Hong Guangyan, *et al.* The reduction of Eu^{3+} in $BaMgSiO_4$: Eu prepared in air and the luminescence of $BaMgSiO_4$: Eu^{2+} phosphor [J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**(5):1202-1205.

Effect of Ca^{2+} Doping on Luminescence Properties of $BaMgSiO_4$: Eu^{2+} Phosphor

YANG Chuang-tao[1], CHEN Qing-qing[1], MENG Jian-xin[2], LIU Ying-liang[2]

(1. *Chemistry Department*, *Jinan University*, *Guangzhou* 510632, *China*;
2. *Institute of Nano-Chemistry*, *Jinan University*, *Guangzhou* 510632, *China*)

Abstract: The Eu^{2+}-doped silicate based phosphors are very suitable for LEDs. These phosphors show broad emission colors which may vary from near UV to red light through 4f-5d transition of Eu^{2+} activator and strongly depend on the host lattice, thus the emission wavelength is tunable by modifying the composition and structure of the hosts. This provides a possible way to fabricate color-tunable phosphors for LEDs.

In this article, a new composition of color-tunable phosphor material $Ba_{1-x}Ca_xMgSiO_4$: Eu^{2+} doped with Ca^{2+} ($x \leqslant 0.15$) was synthesized by conventional solid-state reaction in a reductive atmosphere (95% N_2 + 5% H_2), their luminescent properties and the influence of Ca^{2+} content were investigated by X-ray diffraction (XRD) and fluorescence spectrometer. The results showed that the emission of the phosphors turns from 498 to 450 nm, when the content of Ca^{2+} increases in 0 ~ 0.05. The maximum emission and excitation intensity are reached when the content of Ca^{2+} is equals to 0.075, and the shape of the excitation spectra also changes as increasing the content of Ca^{2+}. The XRD curves show that the single phase limit of Ca^{2+} in the phosphors is below 0.075.

The results can be explained by Ca^{2+} substitution for Ba^{2+} in different lattice sites and the crystal field strength. As reported by Mingying Peng *et al* in the structure of $BaMgSiO_4$, there are three different barium sites Ba(1), Ba(2) and Ba(3) with equal amounts in the lattice. The 498 nm emission band corresponds to the Eu^{2+} emission on the Ba(1) and Ba(2) sites. And the two absorption bands at 360 and 400 nm in the excitation spectrum are assigned to the Eu^{2+} centers on Ba(1) and Ba(2) sites, respectively. The Ba^{2+} at the Ba(2) can be more easily substituted by Ca^{2+} because of a longer average Ba-O distances [Ba(1): 0.289 nm; Ba(2): 0.294 nm; Ba(3):0.274 nm]. The strength of crystal field around the Eu^{2+} ion on Ba(1) sites changes when Ca^{2+} substitutes the Ba^{2+} at Ba(2), which leads to the change of excitation and emission spectra of the Eu^{2+} ion on Ba(1) sites. Then, when the content of Ca^{2+} is over 0.075, Ca^{2+} at Ba(2) reaches saturation, and the $CaMgSiO_4$ phase occurs. This leads to impurity quenching. Ca^{2+} substitution for Ba^{2+} at Ba(1) also causes the change of the excitation spectrum.

Key words: $Ba_{1-x}Ca_xMgSiO_4$: Eu^{2+}; emission spectrum; excitation spectrum; XRD

CLC number: O482.31 **PACS**: 78.55.Hx **PACC**: 3250F; 7855 **Document code**: A

Received date: 2009-06-04

《中国光学与应用光学》征稿启示

经国家新闻出版总署批准,《中国光学与应用光学》于2008年10月创刊,该刊为国家级正式出版物,双月刊,A4开本,国内外公开发行,刊号:ISSN 1674-2915/CN22-1389/O4。

《中国光学与应用光学》报道如下内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

《中国光学与应用光学》诚征学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。根据期刊定位,编辑部将优先发表内容新颖、可读性强的综述性论文和用英文发表的学术性论文。

《中国光学与应用光学》热忱欢迎广大读者、作者关心和支持本刊的发展,并积极订阅、踊跃赐稿,来稿请发送到gxyygx2007@126.com。

编辑部地址:吉林省长春市东南湖大路3888号 邮编:130033

电邮:gxyygx2007@126.com

电话:0431-86176852,0431-84627061

传真:0431-84695881

《中国光学与应用光学》编辑部