

文章编号: 1000-7032(2019)05-0595-07

溶胶-凝胶法合成 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉及其发光性能

贺江凡, 舒庆*

(江西理工大学 化学化工学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 采用溶胶-凝胶法合成了 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、扫描电镜 (SEM) 以及荧光光谱 (PL)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等分析方法, 对不同烧结温度 (950, 1 050, 1 150, 1 250 °C) 热处理 4 h 后得到的粉体的物相、形貌及发光性能进行了表征分析。由 XRD 表征结果可知, 制备出的样品为正交晶系的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$; 由扫描电镜及比表面积的测试结果可知, 经过 1 150 °C 热处理得到的荧光粉具有最大比表面积, 可达到 90.213 m^2/g , 且粒径大小均一; 由红外光谱图可知, 样品中含有 Si—O—Si、Mg—O 和 Sr—O 化学键; 在 394 nm 的激发波长下, 所有样品在 614 nm 和 702 nm 处出现了强发射峰, 分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁, 属红光发射。随着热处理温度的升高, 样品所对应的发射峰强度呈现出先增大后减小的变化趋势, 即出现温度猝灭效应; 经 1 150 °C 热处理合成的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的发光性能最好, 即最佳的热处理温度为 1 150 °C。

关键词: 溶胶-凝胶法; 荧光粉; $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$; 发光性能

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20194005.0595

Synthesis of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ Red Phosphor by Sol-gel Method and Its Luminescence Properties

HE Jiang-fan, SHU Qing*

(School of Chemical and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

* Corresponding Author, E-mail: shuqing@jxust.edu.cn

Abstract: In this paper, $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor was synthesized by sol-gel method. The phase, morphology and luminescence properties of the powders obtained by calcination at different temperatures (950, 1 050, 1 150, 1 250 °C) were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), fluorescence spectrum (PL) and X-ray photoelectron (XPS). According to the results of XRD, the prepared sample is orthorhombic $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$. The results of scanning electron microscopy and specific surface area show that the phosphor obtained by heat treatment at 1 150 °C has the largest specific surface area, which can reach 90.213 m^2/g . In addition, the diameter is uniform; the infrared spectrum shows that the sample contains Si—O—Si, Mg—O and Sr—O chemical bonds; all samples show strong emission peaks at 614 nm and 702 nm, corresponding to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transitions of Eu^{3+} when the excitation wavelength is 394 nm, which belongs to red light emission. As the heat

收稿日期: 2018-07-31; 修订日期: 2018-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(21466013, 21766009); 江西理工大学清江青年英才支持计划资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21466013, 21766009); Program of Qiangjiang Excellent Young Talents (Jiangxi University of Science and Technology)

treatment temperature increases, the intensity of the emission peak corresponding to the sample first increases and then decreases, that is, the temperature quenching effect occurs. The $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor synthesized by heat treatment at 1 150 °C has the best luminescence performance. The optimum heat treatment temperature is 1 150 °C.

Key words: sol-gel method; phosphor; $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$; luminescence performance

1 引 言

近年来,许多研究者尝试把稀土离子掺杂到发光材料的基质中,通过将其作为发光中心的方式,合成了多种适合紫外光激发的稀土荧光粉^[1-4]。以稀土离子作为发光中心的无机发光材料在照明、显示器和光电通信领域均具有潜在的应用价值,如用于生产阴极射线管、等离子体显示面板、场发射显示器、LED 灯、光纤放大器等^[5]。当前,由于所制备的白光 LED 荧光粉中缺少红光成分,导致白光 LED 荧光粉普遍存在色温高、显色指数低、偏向于冷白光等缺陷。因此,研究具有高效率的红色荧光粉尤为重要^[6]。

通常, Eu^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁会产生很强的橙红色发射峰,因而成为制备红色荧光粉的最佳选择。早在 2005 年,日本学者山田建一报道了将制备而成的 $\text{Ca}(\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 红色荧光粉成功应用到白光 LED 上^[7]。Gou 等用高温固相法合成出 $\text{NaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{3+}$ 发光材料^[8];Huang 等用高温固相法在还原气氛下反应合成出 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 红色荧光粉,并发现 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 存在能量传递^[9];Srinivasan 等采用共沉淀法合成了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉,并研究了其热处理过程的反应机理^[10]。In 等利用水热反应合成出了发红光的 $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,并研究了反应时间与 pH 值等因素对其发光性能的影响^[11];焦芳芳等用凝胶-燃烧法合成了 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色长余辉发光材料,研究了温度、反应时间、pH 值等因素对发光强度的影响^[12]。

但是,通过掺杂 Eu^{3+} 而合成的荧光粉的发光性能受主体基质的结构和组成的影响很大^[13]。其中,硅酸盐由于光致发光强度高,化学稳定性好,耐水性能好,成本低,特别是在近紫外区域具有较强的吸收能力,被认为是优异的发光材料主体^[14-19]。此外,发光材料的发光性能还取决于应用于合成荧光体材料的制备方法。高温固相法合

成出来的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 存在着尺寸大小不一、团聚严重、混有杂相较多、同时实验条件较苛刻等不足。溶胶-凝胶法合成出来的产物化学均匀性好,其均匀程度可达到分子或原子等级,烧结温度低,能耗低,相纯度高,产物硬度较低,粒度较小,可有效避免研磨过程中引入杂相。同时有利于促进稀土离子如 Eu^{3+} 进入基质材料晶格中,形成稳定的发光中心^[20-22]。

基于以上分析,本文采用溶胶-凝胶法合成出 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉,并研究了热处理温度对其发光性能、结构、形貌的影响,得出最佳的热处理温度。

2 实 验

2.1 实验试剂和仪器

试剂: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.5%,分析纯,天津市大茂化学试剂厂), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%,分析纯,天津市大茂化学试剂厂), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%,分析纯,成都艾科达化学试剂有限公司),正硅酸乙酯(99%,分析纯,成都艾科达化学试剂有限公司),一水合柠檬酸(99.5%分析纯,天津市大茂化学试剂厂),无水乙醇(99%,分析纯,西陇科学股份有限公司)。

仪器:电子分析天平(FA2004型,上海良平仪器仪表有限公司),自动恒温水浴锅(WB-2000,郑州长城科工贸有限公司),集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,巩义市矛华仪器有限公司),马弗炉(KSL-1200K,合肥科晶材料技术有限公司),干燥箱(DHG-9036A,上海精宏实验设备有限公司)。

2.2 实验步骤

采用溶胶-凝胶法,并通过不同烧结温度(950, 1 050, 1 150, 1 250 °C)处理,制备了 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉。具体的实验操作步骤如下:(1)将正硅酸乙酯与无水乙醇按 1:2 体积比混合均匀,磁力搅拌,使正硅酸乙酯充分溶

解;(2)按化学式计量比称取一定质量比例的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 并溶于去离子水中,磁力搅拌充分溶解;(3)首先,把(1)溶液缓慢加入到(2)中;再按照上述所加金属离子溶液体积比为2:1的标准,称取一定量柠檬酸并加入到上述混合溶液中,充分搅拌溶解;之后,加入适量乙醇(使得乙醇与正硅酸乙酯的体积和大于去离子水的体积);在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅中磁力搅拌加热(约12 h),得到半固态凝胶;将凝胶放入 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥10 h,得到干凝胶;充分研磨后转移到马弗炉中,于 $950, 1\ 050, 1\ 150, 1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧4 h;最后,自然冷却至室温,即得样品。

2.3 测试与表征

通过X射线衍射仪(XRD, Empyrean型,荷兰帕纳科公司)对 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉进行了物相结构分析,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,管电压40 kV,入射波长 $\lambda = 0.154\ 44\ \text{nm}$,管电流为40 mA,扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$,步长为 0.02° ;采用红外光谱仪(FT-IR, 6700型,美国 Nicolet 公司)进行红外光谱分析,扫描次数32次,分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$,KBr 压片法;荧光粉的形貌采用扫描电子显微镜(SEM, MLA650F,美国 FEI 公司)分析;荧光粉的激发发射光谱以及寿命采用荧光分光光度计(FLS980型,英国爱丁堡仪器公司)测得;荧光粉的表面光电子能谱采用多功能成像电子能谱仪(XPS, Thermo ESCALAB 250XI型,美国赛默飞世科技公司)进行检测;通过自动物理吸附仪(Quadratorb SI型,美国 Quantachrome 公司)测量了荧光粉的比表面积。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图1为溶胶-凝胶法合成的分别在 $950, 1\ 050, 1\ 150, 1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧4 h得到的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 的XRD谱。从图中可知,溶胶-凝胶法制备出来的样品的衍射峰与 $\text{MgSr}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ 标准卡片 PDF#10-0075 匹配性较好,样品具有较好的结晶性,属正交晶系。所有红色荧光粉样品都在 $2\theta = 22.6^\circ, 31.8^\circ, 32.6^\circ, 38.8^\circ, 40.2^\circ, 46.3^\circ, 57.9^\circ$ 出现了与 PDF#10-0075 卡片相一致的强衍射峰,可得出其基质材料为 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 。同时,由图可知,随着烧结温度的升高,其衍射峰值增大,且杂相减少。没

有发现与 Eu^{3+} 相对应的化合物的峰,说明并没有改变其晶体结构。李玥等采用高温固相法,经 $1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 高温煅烧合成了 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉,XRD 测试结果表明产物混有杂相,经分析其主要杂相为 $\text{Sr}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ ^[23]。相比于李玥等使用的高温固相法,本研究采用溶胶-凝胶法合成出的样品的杂相更少,煅烧温度更低。

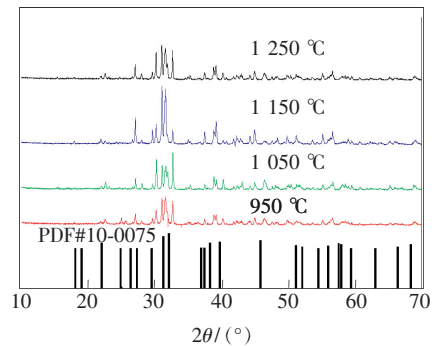


图1 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 不同烧结温度($950, 1\ 050, 1\ 150, 1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$)制备的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ obtained at different sintering temperatures ($950, 1\ 050, 1\ 150, 1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$)

3.2 微观形貌与比表面积分析

图2(a)~(d)分别是经过 $950, 1\ 050, 1\ 150, 1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理4 h后所得样品的扫描电镜(SEM)照片。 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧4 h后所得样品为无规则大颗粒,团聚明显; $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧4 h后所得样品的表面呈现为珊瑚状形貌,颗粒化明显,表面较致密; $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧4 h后所得样品表面的珊瑚状

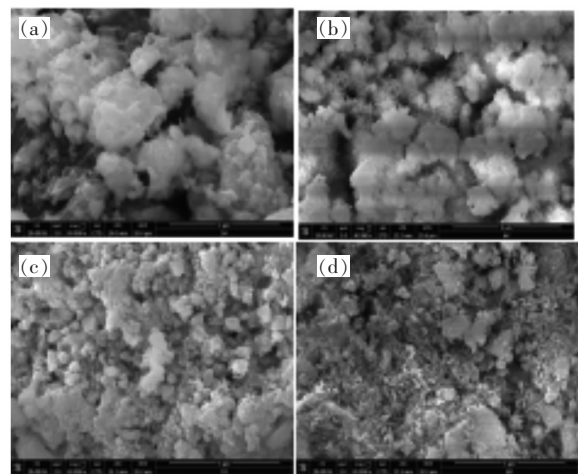


图2 不同烧结温度($950, 1\ 050, 1\ 150, 1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$)得到的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 样品扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ sample obtained at different sintering temperatures ($950, 1\ 050, 1\ 150, 1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$)

形态消失,出现较多细小颗粒,同时无规则块状颗粒变小,表明其珊瑚状被烧掉后在表面形成了细小颗粒,结晶性好;1 250 °C 煅烧 4 h 后所得样品表面处于团聚状态的颗粒被烧掉,出现大量松散无规则细小颗粒,结晶性减弱。Chen 等采用高温固相法经 1 350 °C 煅烧 4 h 合成了 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$ 紫色荧光粉,经扫描电镜表征结果显示,其颗粒尺寸大小不一,团聚严重,呈大颗粒块状^[24]。相比于高温固相法,溶胶-凝胶法合成出的样品形貌较规则,尺寸均匀,更有利于在 LED 等发光器件上应用。

表 1 为不同烧结温度热处理 4 h 后所得样品的比表面积值。从表 1 可知,随着热处理温度的升高,其比表面积先增大后减小,说明其颗粒尺寸先减小后增大,经 1 150 °C 热处理 4 h 后得到的样品的比表面积最大,为 90.213 m^2/g ,这与扫描电镜所观察的现象一致。

表 1 不同烧结温度(950,1 050,1 150,1 250 °C)得到的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 样品的比表面积

Tab. 1 Specific surface area of the $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ sample obtained at different sintering temperatures (950, 1 050, 1 150, 1 250 °C)

温度/°C	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
950	57.182 1
1 050	78.024 9
1 150	90.213 1
1 250	45.617 6

3.3 红外光谱分析

图 3 为所制备的样品在 950,1 050,1 150,1 250 °C 的烧结温度下的红外光谱。由图 3 可知,

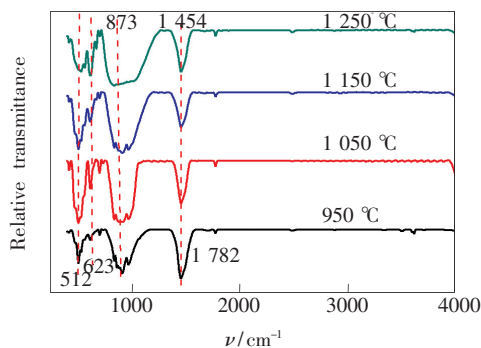


图 3 不同烧结温度(950,1 050,1 150,1 250 °C)得到的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 红外光谱

Fig. 3 FTIR patterns of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ obtained at different sintering temperatures (950, 1 050, 1 150, 1 250 °C)

在 1 500 ~ 500 cm^{-1} 处出现了 4 个吸收带。其中,波数为 873 cm^{-1} 处出现的吸收峰属于 Si—O—Si 的非对称伸缩振动,波数为 623 cm^{-1} 处出现的吸收峰属于 Si—O—Si 的对称伸缩振动,波数为 512 cm^{-1} 处出现的吸收峰属于 Mg—O 振动,波数为 1 454 cm^{-1} 处出现的吸收峰属于 Sr—O 伸缩振动。

3.4 发光性能分析

图 4 为不同烧结温度下样品的激发光谱,监测波长为 614 nm。由图可知,分别在 362,394,463 nm 处出现了吸收峰,这些吸收峰对应 Eu^{3+} 内部 4f 电子间激发跃迁。362 nm 吸收峰对应 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 跃迁,394 nm 吸收峰对应 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 跃迁,463 nm 吸收峰对应 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 跃迁。其中 394 nm 的吸收峰强度最大,可知在该波长下的激发效率最高,故选择 394 nm 作为激发波长来测量样品的发射光谱。

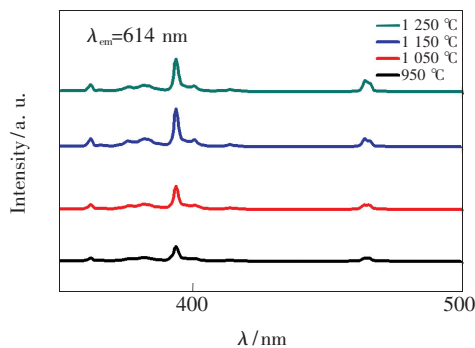


图 4 不同烧结温度(950,1 050,1 150,1 250 °C)得到的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 监测波长为 614 nm 的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectra of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ at 614 nm which were obtained at different sintering temperatures (950, 1 050, 1 150, 1 250 °C)

图 5 是 950,1 050,1 150,1 250 °C 下热处理 4 h 后得到的样品在 394 nm 激发波长下的发射光谱。发射峰波长 576,586,614,650,702 nm 分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 跃迁。根据图谱可以发现,随着温度的升高其发光强度先增强后减弱。在 1 150 °C 下其发射峰最强,1 250 °C 时的发射峰强度明显小于 1 150 °C,即 1 150 °C 为最佳热处理温度,也是淬灭温度。

图 6 为 950,1 050,1 150,1 250 °C 下热处理 4 h 后所得样品在 394 nm 紫外光激发下,614 nm 监测波长处的荧光衰减寿命曲线。从图 6 可以看出,

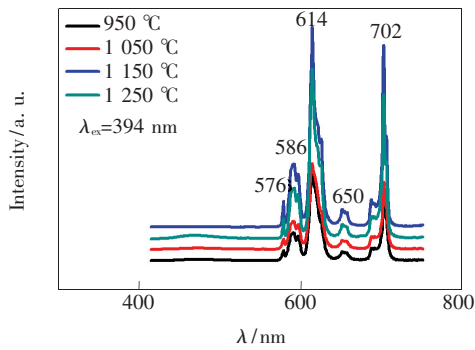


图 5 不同烧结温度(950,1 050,1 150,1 250 °C)得到的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 在激发波长为 394 nm 的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ which were obtained at different sintering temperatures (950, 1 050, 1 150, 1 250 °C) at an excitation wavelength of 394 nm

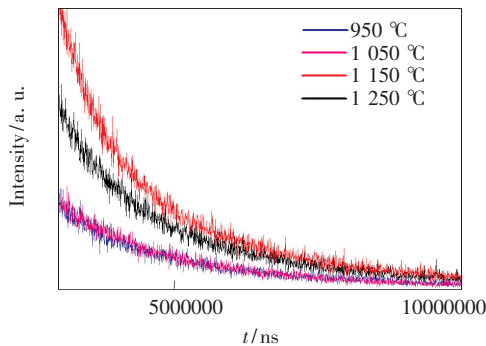


图 6 不同烧结温度(950,1 050,1 150,1 250 °C)得到的 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 在 394 nm 激发波长和 614 nm 监测波长下的寿命衰减图

Fig. 6 Fluorescence lifetime decay of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ at 394 nm excitation wavelength and 614 nm monitoring wavelength which were obtained at different sintering temperatures(950, 1 050, 1 150, 1 250 °C)

4 个样品都为单一指数的衰减。经过 950,1 050, 1 150,1 250 °C 煅烧后的荧光粉衰减时间先增大后减小,其中 1 150 °C 煅烧后的荧光粉的衰减时间最长,因此最佳的煅烧温度为 1 150 °C,这与上述发射光谱得出的结果一致。

3.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析

为了分析其元素成分以及掺杂元素 Eu 的价态,对样品进行了 X 射线光电子能谱表征。

图 7(a)为 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 的 XPS 全谱,由图可知样品含有 Si、Sr、O、Mg、Eu 元素,可以进一步证明基质里面成功掺杂了稀土 Eu 元素。图 7(b)是 O1s 图谱,在 530.99 eV 处的结合能特征峰归属于 $\text{MgSr}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ 中的 Si—O 键,根据 XPS 结

合能数据库,Si—O 键的结合能是 531.8 eV,可知 Si—O 键的结合能发生了向低能位偏移的现象,说明其 O 元素外层电子云密度增大,对内层电子的屏蔽作用增强,故其电子结合能减小。图 7(c)为 Eu3d 图谱,在 1 134.62,1 166.67 eV 处的结合能特征峰分别为 $\text{Eu}3d_{5/2}$ 和 $\text{Eu}3d_{3/2}$,表明存在 Eu^{3+} ,即 Eu^{3+} 成功掺杂到基质中。而根据 XPS 结合能数据库,其标准的结合能数据分别为 1 126 eV 和 1 155 eV,可知 Eu—O 键的电子结合能发生了向高能位偏移的现象,这是由于 Si—O 键具有吸电子效应,使得 Eu 元素的价电子层密度变小,减小了外层电子对芯层电子的屏蔽作用,增大了芯层电子的结合能,从而导致向高能位偏移。正

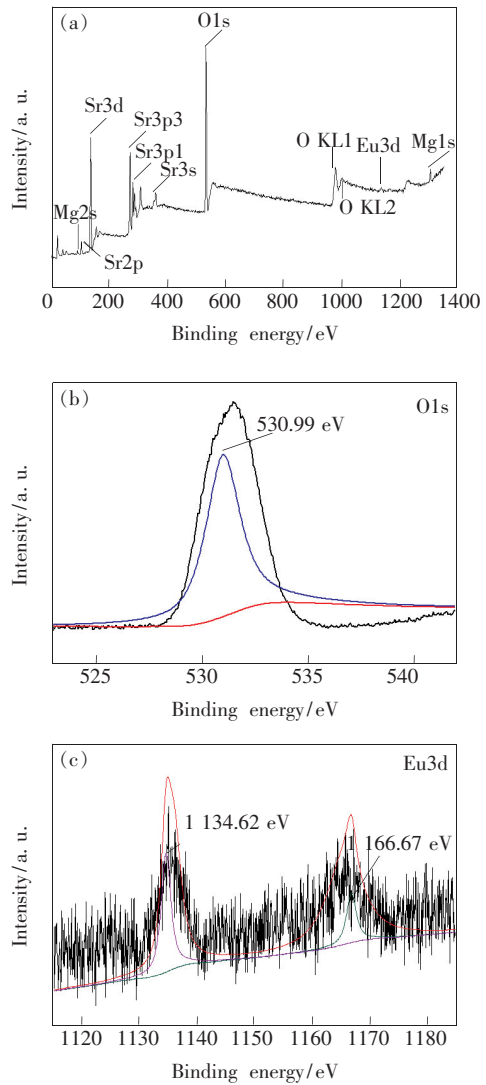


图 7 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 的 X 射线光电子能谱。(a)全谱;(b)O1s;(c)Eu3d。

Fig. 7 X-ray photoelectron spectra of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$. (a) Full spectrum. (b) O1s. (c) Eu3d.

是因为 Si—O 键的这种作用,使得 Eu 元素的电子状态发生改变,致使其外层电子($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)更易发生跃迁,所以增强了其荧光性。

4 结 论

本文通过溶胶-凝胶法制备出 $Sr_3MgSi_2O_8:Eu^{3+}$ 红色荧光粉,属正交晶系;经不同温度(950, 1 050, 1 150, 1 250 $^{\circ}C$)煅烧 4 h 后的形貌大小有所变化;1 150 $^{\circ}C$ 煅烧 4 h 后的样品表面出现较多细小颗粒,同时无规则块状颗粒变小,比表面积最大,达 90.213 1 m^2/g 。

不同煅烧温度对其荧光性能会产生一定的影

响,经 950, 1 050, 1 150, 1 250 $^{\circ}C$ 煅烧 4 h 后得到的荧光粉的发光强度随热处理温度的升高先增大后减小,1 150 $^{\circ}C$ 出现最强发射峰。同时经 1 150 $^{\circ}C$ 煅烧后所得样品的荧光寿命最长,由此可初步得出 1 150 $^{\circ}C$ 为最佳煅烧温度。

$Sr_3MgSi_2O_8:Eu^{3+}$ 荧光粉中与 Eu—O 键对应的电子结合能峰向高能位发生了偏移,这是由于 Si—O 键具有吸电子效应,使得 Eu 元素的价电子层密度变小,从而减小了其外层电子对芯层电子的屏蔽作用,并增大了其芯层电子的结合能。该作用使 Eu 元素的电子状态发生了改变,使其外层电子($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)更易发生跃迁,最终增强了其荧光性能。

参 考 文 献:

- [1] 杨志平,王风和,郭颖楠,等. 白光二极管用荧光粉 $LiBaPO_4:Tb^{3+}$ 的制备及发光性质 [J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(6):1107-1111.
YANG Z P, WANG F H, GUO Y N, *et al.*. Preparation and luminescent properties of $LiBaPO_4:Tb^{3+}$ phosphor for white light-emitting diodes [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2010, 38(6):1107-1111. (in Chinese)
- [2] 林燕美,陈国良,陈云钦,等. 绿色长余辉荧光粉 $Sr_2ZnSi_2O_7:Mn^{2+}, Tb^{3+}$ 的制备及性能 [J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(9):1384-1388.
LIN Y M, CHEN G L, CHEN Y Q, *et al.*. Preparation and properties of green afterglow phosphor $Sr_2ZnSi_2O_7:Mn^{2+}, Tb^{3+}$ [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2011, 39(9):1384-1388. (in Chinese)
- [3] DYCK N C, VAN VEGGEL F C J M, DEMOPOULOS G P, *et al.*. Size-dependent maximization of upconversion efficiency of citrate-stabilized β -phase $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ crystals via annealing [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5(22): 11661-11667.
- [4] BARVE R A, SURIYAMURTHY N, PANIGRAHI B S, *et al.*. Dosimetric investigations of Tb^{3+} -doped strontium silicate phosphor [J]. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2015, 163(4):430-438.
- [5] SINGH J, BAITHA P K, MANAM J. Influence of heat treatment on the structural and optical properties of $SrGd_2O_4:Eu^{3+}$ phosphor [J]. *J. Rare Earths*, 2015, 33(10):1040-1050.
- [6] CAO R P, CENG D, LIU P, *et al.*. Synthesis and photoluminescence properties of $LaAlO_3:Mn^{4+}, Na^+$ deep red-emitting phosphor [J]. *Appl. Phys. A*, 2016, 122(4):299-1-6.
- [7] 山田健一. $Ca(Eu_{1-x}La_x)_4Si_3O_{13}$ 红色荧光粉的研究及其在三基色白光 LED 上的应用 [J]. 姜伟,译. 中国照明电器, 2005(8):24-29.
SHAN T J Y. Study on $Ca(Eu_{1-x}La_x)_4Si_3O_{13}$ red phosphor and Its application in three-primary white LEDs [J]. JIANG W, trans. *China Light. Appl.*, 2005(8):24-29. (in Chinese)
- [8] FENG G, JIANG W H, CHEN Y B, *et al.*. A novel red phosphor $NaLa_4(SiO_4)_3F:Eu^{3+}$ [J]. *Mater. Lett.*, 2011, 65(1): 110-112.
- [9] HUANG C H, KUO T W, CHEN T M. Novel red-emitting phosphor $Ca_9Y(PO_4)_7:Ce^{3+}, Mn^{2+}$ with energy transfer for fluorescent lamp application [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2(5):1395-1399.
- [10] SRINIVASAN R, YOGAMALAR N R, ELANCHEZHIAN J, *et al.*. Structural and optical properties of europium doped yttrium oxide nanoparticles for phosphor applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 496(1-2):472-477.
- [11] IN J H, LEE H C, YOON M J, *et al.*. Synthesis of nano-sized YAG: Eu^{3+} phosphor in continuous supercritical water system [J]. *J. Supercrit. Fluids*, 2007, 40(3):389-396.
- [12] 焦芳芳. Eu, Tb 掺杂碱土多硅酸盐发光材料的研究 [D]. 保定:河北大学, 2009.

- JIAO F F. *Study on Eu or Tb Doped Alkaline Earth Polysilicate Phosphors* [D]. Baoding: Hebei University, 2009. (in Chinese)
- [13] DAI W B, LEI Y F, YU T, *et al.*. Luminescence properties and a substitution defect model for self-reduction of europium ions in silicate $\text{Ba}(\text{Eu})\text{MgSiO}_4$ phosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2015, 67:176-184.
- [14] SINGH D, TANWAR V, BHAGWAN S, *et al.*. Synthesis and optical characterization of terbium doped M_2SiO_4 nanophosphors [J]. *Adv. Sci. Lett.*, 2014, 20(7-9):1531-1534.
- [15] SAHU I P, CHANDRAKAR P, BAGHEL R N, *et al.*. Luminescence properties of dysprosium doped calcium magnesium silicate phosphor by solid state reaction method [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 649:1329-1338.
- [16] SINGH D, SHEORAN S, TANWAR V, *et al.*. Optical characteristics of $\text{Eu}(\text{III})$ doped MSiO_3 ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba) nanomaterials for white light emitting applications [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017, 28(4):3243-3253.
- [17] ZHOU B, YANG W F, HAN S Y, *et al.*. Photon upconversion through Tb^{3+} -mediated interfacial energy transfer [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(40):6208-6212.
- [18] SINGH D, SHEORAN S. Synthesis and luminescent characteristics of $\text{M}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}$ and Ba) nanomaterials for display applications [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2016, 27(12):12707-12718.
- [19] SINGH D, SHEORAN S, TANWAR V. Europium doped silicate phosphors: synthetic and characterization techniques [J]. *Adv. Mater. Lett.*, 2017, 8(5):656-672.
- [20] FU L L, LIU G F, YANG X X, *et al.*. Up-conversion luminescent properties and optical thermometry of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2015, 41(10):14064-14069.
- [21] HENCH L L, WEST J K. The sol-gel process [J]. *Chem. Rev.*, 1990, 90(1):33-72.
- [22] KESSLER V G, SPIJKSMA G I, SEISENBAEVA G A, *et al.*. New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: a possibility to approach new classes of materials [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2006, 40(2-3):163-179.
- [23] 李玥. $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) 荧光材料发光性能的研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2011.
LI Y. *Luminescence Properties of $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) Phosphors* [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011. (in Chinese)
- [24] CHEN Y, ZHOU B, SUN Q M, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ for application in near ultraviolet excitable white light-emitting-diodes [J]. *Superlattice. Microst.*, 2016, 100:158-167.



贺江凡(1992-),男,江西吉安人,硕士研究生,2016年于江西理工大学获得学士学位,主要从事稀土掺杂无机发光材料的研究。
E-mail: 1306330089@qq.com



舒庆(1979-),男,江西宜春人,博士,副教授,2010年于清华大学获得博士学位,主要从事稀土/钨功能材料方面的研究。
E-mail: shuqing@jxust.edu.cn