

钙长石中镓置换骨架铝对结构和 Eu^{2+} 发光特性的影响

王 飞 田一光* 张 乔 赵文光
(温州大学化学与材料工程学院, 温州 325035)

摘要: 采用高温固相法在弱还原气氛下制备了 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 1.0$) 系列荧光粉, 研究了 Ga^{3+} 置换 Al^{3+} 对晶体结构和光谱特性的影响。 Ga^{3+} 以类质同相替代 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶格中的 Al^{3+} 形成连续固溶体, 晶胞参数 a, b, c 和晶胞体积 V 随 Ga^{3+} 置换量呈线性增大; 晶面夹角 α, β 和 γ 随 Ga^{3+} 置换量的增加呈线性递减。荧光激发谱为宽带, 位于 230~420 nm, 可拟合成 4 个峰, 表观峰值位于 352 nm; 随着 Ga^{3+} 置换量的增加, 半高宽从 112 nm 减小到 98 nm。发射光谱位于 375~560 nm, 可由 421 和 457 nm 两峰拟合而成, 表观峰值位于 425 nm, 随着 Ga^{3+} 置换量的增加, 两拟合峰均线性红移, 且拟合峰强度比呈线性递减。

关键词: 发光; 硅酸盐; 钙长石; 镓置换; Eu^{2+}

中图分类号: O614.37^{†1}; O614.33^{†8}; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)12-2170-05

Effect of Substituting Ga for Al on Structure and Spectral Properties of Phosphors $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$

WANG Fei TIAN Yi-Guang* ZHANG Qiao ZHAO Wen-Guang
(College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325035)

Abstract: A series of luminescence phosphors $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 1.0$) were prepared via solid-state reaction in weak reductive atmosphere. The lattice positions and the luminescent mechanism of Eu^{2+} in the host were discussed, the effects of Ga^{3+} -substitution on the host lattices and spectral properties were also investigated. It was found that when Ga^{3+} entered $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ lattice and substituted Al^{3+} , complete solid solutions formed in the whole range of $x=0\sim 1.0$. The lattice parameters (a, b, c) and unit cell volume of phosphors $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 1.0$) increased linearly and the lattice parameters (α, β, γ) decreased linearly as Ga^{3+} content increased. A broad excitation spectrum consists of four excitation bands, which locate between 230 nm and 420 nm, the maximum excitation wavelength of which is at 352 nm, and basically does not change with the substitution of Ga^{3+} , but FWHM decreased from 112 nm to 98 nm. The emission spectrum, which is also a broad band between 375 nm and 560 nm, can be fitted by two peaks at 421 nm and 457 nm and its apparent peak is at 425 nm. Two fitted peaks are red shifted and the intensity ratio of the fitted peaks decreases linearly with the increasing of the amount of Ga^{3+} -substitution.

Key words: inorganic non-metallic materials; luminescence; high-temperature solid-state reaction; Ca-feldspar; Ga^{3+} -substitution; Eu^{2+}

0 引 言

硅酸盐具有稳定的物理性质和化学性质, 尤其具有很强的耐酸性和耐水性, 因此作为荧光粉的基

质备受关注。对硅酸盐为基质, 稀土离子为激活剂的荧光粉研究由来已久^[1-6]。钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)属架状铝硅酸盐结构, 其中硅(铝)氧四面体以共用角顶方式在三维空间连接成架状, 碱土金属离子存在于

收稿日期: 2010-07-27。收修改稿日期: 2010-09-10。

国家自然科学基金资助项目(No.20771086)。

*通讯联系人。E-mail: gytian@wzu.edu.cn; 会员登记号: S060017450M。

第一作者: 王 飞, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 稀土发光材料的开发和研究。

骨架的空隙中^[7]。对碱土硅酸盐荧光材料的研究具有很长的历史,早在 1967 年和 1971 年 Blasse 和 Land^[8-9]就分别报道了 Ce^{3+} 离子激活的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 蓝色荧光粉,王银海等^[10]利用 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 共同激活 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 得到蓝色荧光粉。在 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 基质中 Eu^{2+} 能敏化 Mn^{2+} 发光,在近紫外线的激发下得到 Mn^{2+} 的黄色发光,改善了荧光粉的发光性能^[11]。通过改变基质中阳离子组分来对荧光粉的荧光光谱进行调变研究较多^[12-15],如 Ca^{2+} 置换 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 中的 Sr^{2+} ,实现发射光谱的红移; Mg^{2+} 置换 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 中的 Ca^{2+} 可使 Eu^{2+} 的发射峰位蓝移等。关于调整基质中骨架离子,造成对晶体结构和发光特性的影响研究尚未见报道。

本工作通过高温固相法合成 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 1.0$) 一系列试样,利用粉末衍射数据全谱拟合计算晶体学参数,考察基质骨架离子置换对晶体结构影响,通过对荧光激发和发射光谱进行高斯函数分峰拟合,研究试样荧光特性的变化规律。

1 实验部分

1.1 试样制备

采用高温固相反应法合成材料试样,按化学式 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 1.0$) 设计配方,准确称量各原料 CaCO_3 (A.R.)、 Ga_2O_3 (99.99%)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (A.R.)、 H_2SiO_3 (A.R.)、 Eu_2O_3 (99.99%),加入适量的助熔剂 H_3BO_3 (G.R.),在玛瑙研钵内充分研磨混合均匀,装入刚玉坩埚内,在马弗炉内于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下,利用颗粒活性碳制造弱还原气氛预烧 2.5 h。降温后,取出研细;最后在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 弱还原气氛下焙烧 4 h,冷却、研磨即得试样。

1.2 试样结构和荧光性能的测定

用 D8 Advance X 射线粉末衍射仪 (Bruker) 采集试样的粉末衍射数据,收集条件为 $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射 ($\lambda=0.15406\text{ nm}$),管电压 40 kV ,电流 40 mA ,发散狭缝 (DS) 1 mm ,防散射狭缝 (SS) 1 mm ,接收狭缝 (RS) 0.1 mm ,固体探测器 (sol-X)。步进扫描,步长 0.01° ,步速 5 s , 2θ 范围 $10^\circ\sim 90^\circ$,标准 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 校正衍射峰。用 EVA 软件分析物相组成 (PDF-2, 2003), Maud (2.14) 软件全谱拟合法分析晶体学参数。

用 FluoroMax-4 (HORIBA Jobin Yvon) 荧光光谱仪测定试样的室温激发光谱和发射光谱,激发光源为氙灯,扫描速度 $1\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$,激发狭缝带宽 0.8 nm ,发射狭缝带宽 0.8 nm 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的物相和晶胞参数变化

$\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 1.0$) 的 X 射线粉末衍射数据与 PDF-2 卡片 41-1486 吻合很好,试样为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 钙长石相,属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。 Ga^{3+} 离子组分在 $0\sim 1.0$ (x, mol) 变化时, $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 系列试样均为纯相,没有检出其他物相,说明 Eu^{2+} 和 Ga^{3+} 已经完全进入基质晶格 (图 1)。试样的 XRD 衍射图中的衍射峰 ($\bar{1}14$), ($\bar{2}20$), ($\bar{2}04$) 和 (220) 的位置随 Ga^{3+} 含量增加逐渐向低角度偏移 (图 2)。由于 Ga^{3+} 离子半径 (0.062 nm , 四配位) 比 Al^{3+} 离子半径 (0.039 nm , 四配位) 大^[16],进入晶格 Al^{3+} 离子位置后,造成晶面间距增大,衍射峰向低角度偏移。

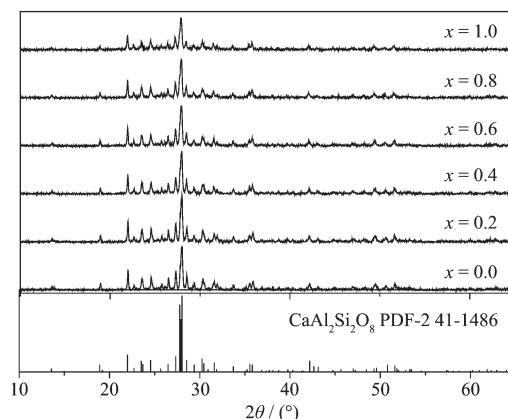


图 1 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of phosphors $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$

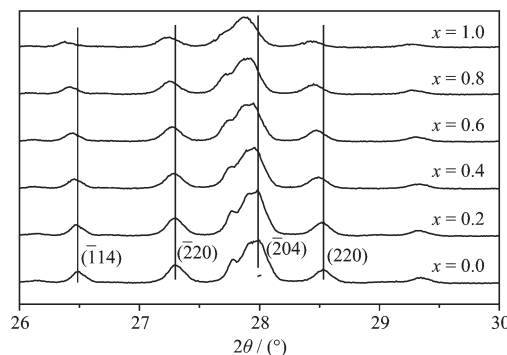


图 2 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的 XRD 图 ($26^\circ\sim 30^\circ$)

Fig.2 XRD patterns of phosphors $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($26^\circ\sim 30^\circ$)

根据试样的衍射数据,利用 Maud (2.14) 软件全谱拟合法分析 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 1.0$) 各试样,晶胞参数 a, b, c 和 V 均随着 Ga^{3+} 离子置换量呈线性增加 (图 2a, b, c, f)。由于 Ga^{3+} 离子半径比 Al^{3+} 离

子半径大,进入晶格替代 Al^{3+} 离子后,形成的镓氧四面体的体积比铝氧四面体的体积大,导致晶胞参数 a, b, c 与晶胞体积 V 增大。各晶胞参数的变化量和变化率并不一致。 Ga^{3+} 离子含量为 1.0 mol% 的试样与 0 mol% 的试样相比, a, b 和 c 分别增加 +0.001 8 nm, +0.003 5 nm, +0.003 8 nm, 对应的直线斜率的变化率分别是 0.001 8, 0.003 5, 0.003 9, 即 c 轴增加幅度较大, b 轴其次, a 轴最小 (图 3a, b, c)。晶面夹角 α, β 和 γ 却随着 Ga^{3+} 离子置换量呈线性递减, 递减的速率不一致, Ga^{3+} 离子含量为 1.0 mol 的试样与 0 mol 的试样相比, α, β, γ 分别减小 $-0.036 7^\circ$, $-0.026 7^\circ$, $-0.044 7^\circ$, 对应的直线斜率的变化率分别

是 $-0.036 3$, $-0.026 0$, $-0.045 8$, γ 角变化率比 β 和 α 显著 (图 3d, e, f)。各试样的晶胞体积与 Ga^{3+} 离子置换量也呈很好的线性关系, 直线的斜率为 0.010 9 (图 3g)。

根据 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的标准晶体结构模型数据 (ICSD Collection Code 86319)^[17] 利用 Diamond (3.1) 软件作图可知, 钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 中硅 (铝) 氧四面体骨架沿 c 轴方向层叠并构成 ab 平面, Ca^{2+} 排列于骨架层之间 (图 4a, b, c)。从图中可以看出 c 轴方向上铝氧四面体的排列密度较大, b 轴其次, a 轴最小, 因此, Ga^{3+} 置换 Al^{3+} 的量增大时, 使得排列四面体的体积增加, 对晶胞参数 c 的影响最明显, b 较小, a 最小。

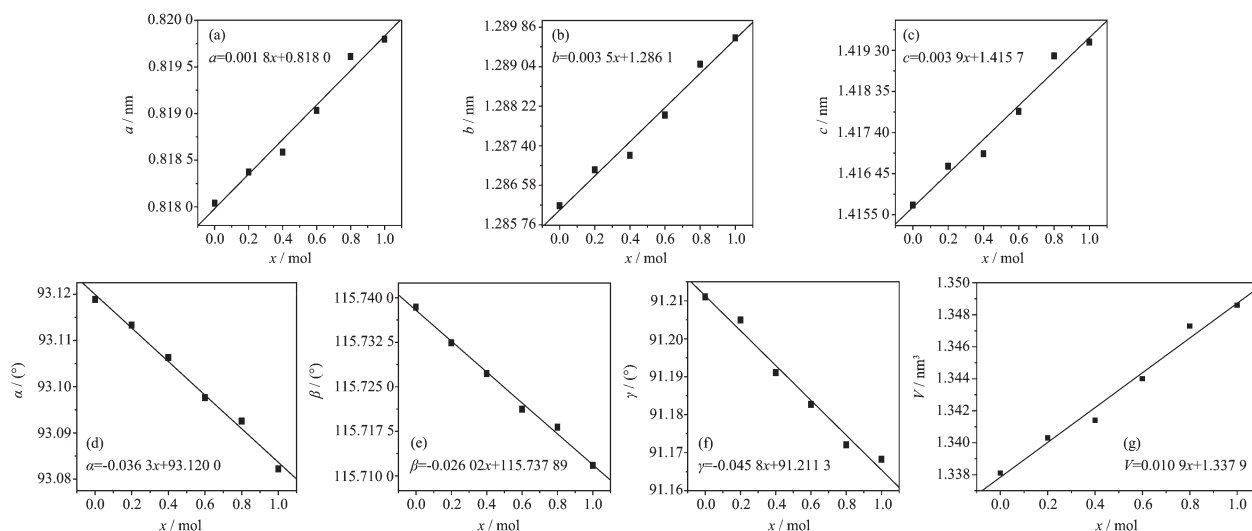


图 3 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的晶胞参数和晶胞体积随 Ga^{3+} 置换量 (x) 的变化

Fig.3 Lattice parameters and unit cell volumes of phosphors $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 1.0$) changed with Ga^{3+} substitution amounts (x)

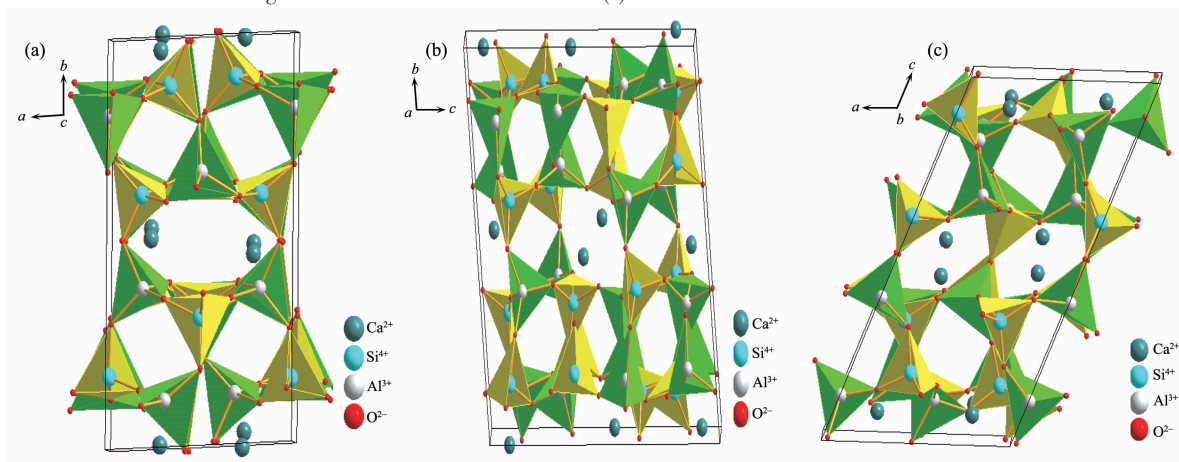


图 4 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的晶体结构示意图

Fig.4 Illustrations of crystal structures of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

2.2 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的荧光光谱变化

$\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0\sim 1.0$) 系列试样荧光激

发谱为 230~420 nm 宽带激发谱, 半高宽为 112 nm, 表观峰位于 352 nm 左右, 表明近紫外 LED 芯

片能将其有效激发。对激发峰进行 Gaussian 函数曲线拟合,可由 280、321、352 和 381 nm 4 个峰拟合而成,随 Ga^{3+} 含量从 0 mol% 增加到 1.0 mol%, 352 和 381 nm 处的拟合峰峰位分别蓝移至 347 和 373 nm, 其他两拟合峰峰位基本不变; 但 280 与 352 nm 处的峰强度明显降低; 表观峰的半高宽从 112 nm 减小至 98 nm (图 5)。

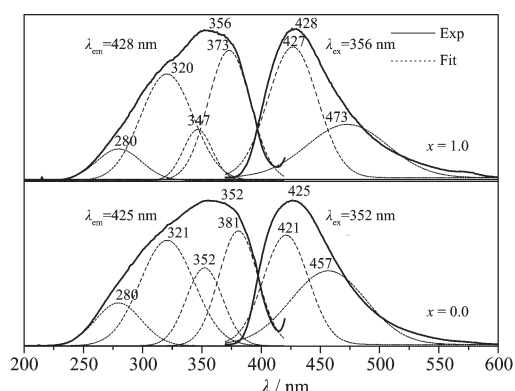


图 5 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的荧光光谱

Fig.5 Luminescence spectra of $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$

在 350 nm 波长激发下, 试样的发射光谱为不对称宽带, 位于 375~560 nm, 表观峰位于 425 nm, 经 Gaussian 函数曲线拟合, 可由 421 和 457 nm 两峰拟合而成, 421 nm 处的拟合峰强度明显大于 457 nm。表明 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 中存在 2 种不同 Ca^{2+} 格位, Eu^{2+} 取代 Ca^{2+} 进入晶格中, 形成 2 个不同的发光中心 Eu^{2+}_1 和 Eu^{2+}_2 。基质 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 中 Ca^{2+} 存在 7、6 两种配位数^[7], 因此 Eu^{2+}_1 和 Eu^{2+}_2 分别取代 7 配位和 6 配位的 Ca^{2+} 时, 配位数较大的 $\text{Eu}^{2+}_1\text{-O}$ 平均键距大于 $\text{Eu}^{2+}_2\text{-O}$ 。 Eu^{2+} 的 d 轨道能级分裂及最低发射能级位置与配位数及配体电负性有关^[18]。配体相同时, 配位数越大, d 轨道能级分裂越小, 最低发射能级位置越高。据此, 可将 421 nm 发射归属于来自 Eu^{2+}_1 的发射, 457 nm 发射峰来自 Eu^{2+}_2 。随着 Ga^{3+} 含量增加, 发射光谱的两拟合谱带峰位均呈线性红移, 两直线的斜率分别为 5.352 7 和 15.681 9 (图 6a, b); 457 nm 处的拟合峰强度变化明显 (图 5)。因此从峰位与强度角度来看, Ga^{3+} 含量增加, 对配位数少的发光中心 Eu^{2+}_2 影响较大。

随着 Ga^{3+} 置换量的增加, 421 nm 发光中心 Eu^{2+}_1 发射光谱峰面积 (A_{Em1}) 与 457 nm 发光中心 Eu^{2+}_2 发射光谱峰面积 (A_{Em2}) 比值呈线性减小 (图 7)。

Eu^{2+} 的发光为电子的 $4f^65d$ 能级与 $4f^7$ 能级之间的跃迁, Eu^{2+} 离子 $4f^65d$ 构型的 $4f$ 电子与 $5d$ 电子

在静电力的作用下发生强烈的耦合作用, 由于 $5d$ 电子处于没有屏蔽的裸露状态, 所以受到晶体场强度变化影响很明显^[18]。随着 Ga^{3+} 含量的增加, 镓氧四面体的数目增多, 使得发光中心 Eu^{2+} 与氧离子的距

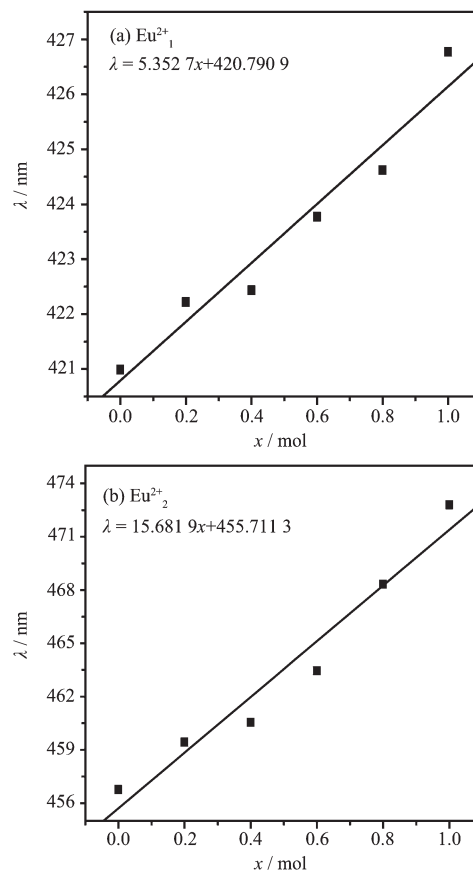


图 6 高斯拟合峰位与 Ga^{3+} 离子置换量 (x) 变化

Fig.6 Relationship between spectra position of Gaussian fitted and Ga^{3+} substitution amount (x)

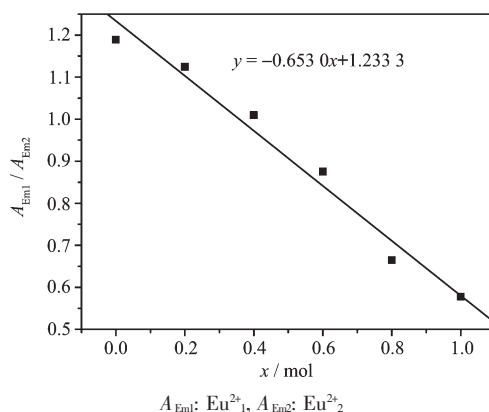


图 7 两个发光中心发射光谱面积之比随 Ga^{3+} 置换量 (x) 的变化

Fig.7 Area ratio of emission spectra from two luminescent centers changed as a function of Ga^{3+} substitution amounts (x)

离变小,晶体场增强, $5d$ 轨道能级分裂变大,使 Eu^{2+} 的最低发射能级下移^[18],导致 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 发射谱带拟合峰红移。

3 结 论

在 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}(x=0\sim 1.0)$ 系列荧光体中, Ga^{3+} 进入 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶格与 Al^{3+} 发生类质同相替代形成连续固溶体。随着 Ga^{3+} 置换量的增加,晶胞参数 a, b, c 和晶胞体积 V 都呈线性递增,晶面夹角 α, β 和 γ 均呈线性递减。

试样的宽带激发谱可拟合成4个峰,表观峰位于352 nm左右,范围为230~420 nm,随着 Ga^{3+} 置换量的增加,半高宽从112 nm减小至98 nm。荧光体的发射中心处于两种不同的晶体场环境,分别产生421和457 nm发射,表观峰位于425 nm,半高宽71 nm。随着 Ga^{3+} 置换量的增加,发光中心 Eu^{2+} 所处晶体场增强, $5d$ 轨道能级分裂变大, Eu^{2+} 的最低发射能级下移,两拟合发射峰红移,对配位数少的发光中心 Eu^{2+}_2 影响较大。

参考文献:

- [1] Blasse G, Wanmaker W L, Ter Vrugt, et al. *Philips. Res. Rep.*, **1968**,**23**(2):189-200
- [2] Barry T L. *J. Electrochem. Soc.*, **1968**,**115**(7):733-738
- [3] Moore P B, Araki T. *Am. Miner.*, **1972**,**57**:1355-1374
- [4] Poort S H M, Reijnhoudt H M, van der Kuip H O T, et al. *J. Alloys Compd.*, **1996**,**241**:75-81
- [5] Huang L H, Xiao Z, Liu, X R. *J. Alloys Compd.*, **2000**,**305**:14-16
- [6] BAI Zhao-Hui(柏朝晖), GONG Bing-Yong(龚兵勇), TIAN Yi-Guang(田一光), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(6):994-997
- [7] Clabau F, Garcia A, Bonville P, et al. *J. Solid State Chem.*, **2008**,**181**(6):1456-1461
- [8] Blasse G, Bril A. *J. Chem. Phys.*, **1967**,**47**:5139-5145
- [9] Land K R, Gibbon E F, Tien T Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1971**,**118**:918-923
- [10] Wang Y H, Wang Z Y, Zhang P Y, et al. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**:3308-3311
- [11] Yang W J, Luo L Y, Chen T M, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**17**:3883-3888
- [12] Hu Y S, Zhuang W D, Ye H Q, et al. *J. Lumin.*, **2005**,**111**:139-145
- [13] Piao X Q, Horikawa T, Hanzawa H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**(12):232-235
- [14] Krzmarc M M, Valant M, Suvorov D. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**,**27**:1181-1185
- [15] Im W B, Kim Y-II, Kang J H, et al. *Solid State Commun.*, **2005**,**134**(11):717-720
- [16] GU Xue-Min(顾学民). *Inorganic Chemistry Monographs(无机化学丛书:第2卷)*. Beijing: Science Press, **1998**.422,518
- [17] Angel R J, Carpenter M A, Finger L W. *Am. Mineral.*, **1990**,**75**(1/2):150
- [18] Dorenbos P. *J. Lumin.*, **2003**,**104**(4):239-260