

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$ 荧光粉的合成和发光机理

陈 茜 史元元 陈宁远 赵君凤 荣春英 余丽萍 廉世勋*
(湖南师范大学化学化工学院, 化学生物学及中药分析教育部重点实验室;
资源精细化与先进材料湖南省高校重点实验室, 长沙 410081)

摘要: 采用高温固相法合成 $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+}, n\text{Li}^+(m=0.03\sim 0.50, n=m)$ 系列荧光粉。使用 X 射线衍射仪和荧光光谱仪对样品的物相和发光性质进行了表征。在 377 nm 紫外光激发下, 荧光粉的发射光谱呈多谱带发射, 主峰位于 490 nm, 542 nm, 590 nm 和 613 nm 处, 分别对应于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=6, 5, 4, 3)$ 跃迁发射。调节 Tb^{3+} 离子掺杂浓度, 可实现荧光粉的发光颜色从蓝到白、黄、绿的可调发射; 名义组成为 $\text{Sr}_{1.95}\text{Mg}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_7:0.05\text{Tb}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ 的荧光粉在紫外光(377 nm)激发下发白光, 其色坐标(0.322, 0.317)接近纯白光(0.33, 0.33), 是一种潜在的 LED 用单基质白光荧光粉。

关键词: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$; 紫外光激发; LED; 白光荧光粉

中图分类号: O482.31; O614.23+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0233-06

Synthesis and Luminescent Mechanism of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$ Phosphor

CHEN Xi SHI Yuan-Yuan CHEN Ning-Yuan ZHAO Jun-Feng

RONG Chun-Ying YU Li-Ping LIAN Shi-Xun*

(Key Laboratory of Chemical Biology & Traditional Chinese Medicine Research (Ministry of Education);

Key Laboratory of Resource Fine-Processing and Advanced Materials, Universities of Hunan Province;

College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: The phosphors designed as $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+}, n\text{Li}^+(m=0.03\sim 0.50, n=m)$ were prepared by the high temperature solid state reaction. Crystallization and optical properties were investigated by using powder X-ray diffraction and fluorescence spectrophotometer, respectively. Under the excitation of ultraviolet (377 nm), the emission spectra of these phosphors exhibit sharp multi-emission lines peaked at about 490 nm, 542 nm, 590 nm and 613 nm corresponding to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=6, 5, 4, 3)$ typical transitions of Tb^{3+} , respectively. The luminescence color can be tuned from blue to white, yellow and green by adjusting the doping concentration of Tb^{3+} ions. It had been found that the nominal composition $\text{Sr}_{1.95}\text{Mg}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_7:0.05\text{Tb}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ phosphor provides a white emission (0.322, 0.317) that is very close to the standard white ($x=0.33, y=0.33$), which shows that it is a potential single-phased white phosphor for LED-based UV-chip.

Key words: $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$; ultraviolet light excitation; LED; white phosphor

与传统的白炽灯、荧光灯相比, 白光 LED 具有节能、寿命长、高亮度及环保无污染等优点, 可用于照明、显示等领域。1993 年日本日亚化学公司首先在蓝光 GaN 发光二极管上取得技术突破^[1], 并于

1996 年采用光转换技术实现了白光 LED。目前, 白光 LED 的实现方法有光转换型和芯片组合型。从工艺、成本及技术现状等因素考虑, 光转换法优于芯片组合法。

收稿日期: 2011-07-01。收修稿日期: 2011-09-14。

国家自然科学基金(No.20971042), 湖南省教育厅重点项目(No.10A070)和国家大学生创新性实验计划(No.101054230)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lianshixun@yahoo.com.cn; 会员登记号: S060014830M。

光转换法是指通过在近紫外或蓝光 LED 芯片上涂覆具有光致发光性能的荧光粉来实现白光。根据芯片的不同,光转换法又有两种方式:一种是蓝光芯片加黄色荧光粉 $\text{InGaN/Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}(\text{YAG}:\text{Ce})^{[2]}$,另一种是紫外芯片涂覆单一白色^[3-5]或三基色荧光粉^[6]。由于 YAG:Ce 体系缺乏红光导致显色性不高、三基色荧光粉之间存在颜色再吸收和配比调控困难等问题^[7],紫外芯片激发的单一基质白光荧光粉引起了广泛关注。近年来,国内外对紫外或近紫外激发的全色单一基质荧光粉的研究很多,并且取得了相当大的进展。例如,碱土磷灰石 $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}_x:\text{Eu}^{2+}(\text{M}=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})$, 钨酸盐 $\text{CaIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, 硫化物 $(\text{Ca}_{1+x-y}\text{Eu}_y)\text{Ga}_2\text{S}_{4+x}$, 硅酸盐 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+},\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+},\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5:\text{Eu}^{2+},\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+},\text{Ca}_{2-x-y}\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 等^[8-15]。但是,以 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 为基质的白光发射荧光粉还未见报道。我们发现 Tb^{3+} 掺杂 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 可以获得白光现象,本文报道了 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的合成和发光性质,并对白色发光机理进行了讨论。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂 SrCO_3 , MgO , LiNO_3 和 H_2SiO_3 均为分析纯, Tb_4O_7 的纯度为 99.99%。日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 40 kV, 300 mA), F-4500 荧光分光光度计 (150 W 氙灯光源, R928 型号光电倍增管, 电压 400 V, 滤光片为 UV390)。

1.2 实验过程

按照化学式 $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+},n\text{Li}^+(m=0.03\sim 0.50,n=m)$ 的计量比合成系列荧光粉。准确称取原料 SrCO_3 (AR), MgO (AR), H_2SiO_3 (AR), LiNO_3 (AR) 和 Tb_4O_7 (99.99%), 置于玛瑙研钵中充分研磨均匀, 并装入氧化铝坩埚, 置于箱式炉中在 1 200 °C 灼烧 6 h。自然冷却至室温, 取出后研磨即得荧光粉样品。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为合成样品的 X 射线衍射图。衍射峰与 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 标准卡片 (PDF No.75-1736) 一致, 表明合成样品均为纯相, 属于四方晶系, 空间群为 $P4_2/m$ (No.113)。这表明 Tb^{3+} 和 Li^+ 离子的加入并未对 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 晶体结构产生影响。

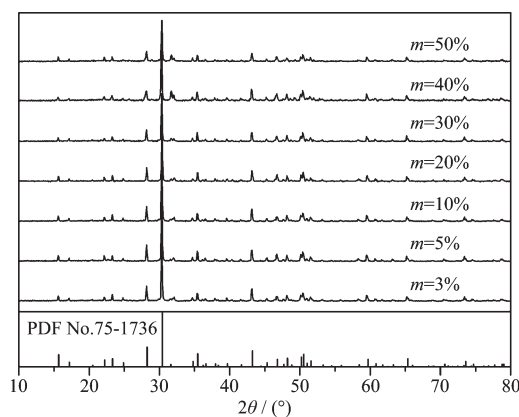


图 1 样品 $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+},n\text{Li}^+(m=0.03\sim 0.50,n=m)$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+},n\text{Li}^+(m=0.03\sim 0.50,n=m)$ samples

2.2 $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+},n\text{Li}^+$ 的光谱特性

图 2(a) 是 $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+},n\text{Li}^+(m=0.03\sim 0.50,n=m)$; 简写成 $\text{SMS}:\text{Tb}^{3+},\text{Li}^+$ 系列样品在 377 nm 激发下的发射光谱。发射光谱表明 Tb^{3+} 在 SMS 基质中呈现多谱带发射, 490 nm、542 nm、590 nm 和 613 nm 发射峰分别对应于 Tb^{3+} 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6,5,4,3$) 跃迁。图 2(b) 列出了 490 nm、542 nm、590 nm 和 613 nm 处发射峰强度与 Tb^{3+} 离子掺杂浓度变化的关系。由图 2(b) 可知, Tb^{3+} 离子浓度变化不改变样品的发射光谱分布, 但影响了红、绿和蓝光的相对发光强度, 红光和绿光强度变化显著, 红光和绿光发射强度比值 (R/G) 见图 2(c)。随着 Tb^{3+} 离子浓度增加, R/G 值呈现先增大后减小的变化趋势。当 $m=0.05$ 时, 红、绿光强度相近, R/G 值等于 0.88。增大 Tb^{3+} 离子浓度 $m=0.10$, 此时红光强度增大至绿光的 2 倍, R/G 值达到最大为 2.34, 但红、绿光均未达到最强。继续增大 Tb^{3+} 离子浓度 $m=0.20$, 红、绿光强度达到最高且强度相当, R/G 值降低近似等于 1。当 Tb^{3+} 离子浓度大于 0.30 时, 红光强度逐渐降低, 绿光显著增强, R/G 值小于 1。

根据图 2(a) 发射光谱数据, 采用色坐标软件 CIE 计算了 $\text{SMS}:\text{mTb}^{3+}$ 系列样品的色坐标, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 在 377 nm 紫外光激发下, 样品的色坐标随 Tb^{3+} 离子浓度的变化而变化。其色坐标如图 3 所示, 随 Tb^{3+} 离子掺杂浓度逐渐增大, 荧光粉发光颜色从蓝到白、到黄、再到绿变化, 颜色可调。点 b、c 和 e 分别对应于样品 S_2 、 S_3 和 S_5 , 色坐标均落在白光区, 且样品 S_2 ($m=0.05$) 的色坐标 (0.322, 0.317) 与 1931 年国际照明委员会给出的纯白光色

坐标 $W(0.33, 0.33)$ 接近。

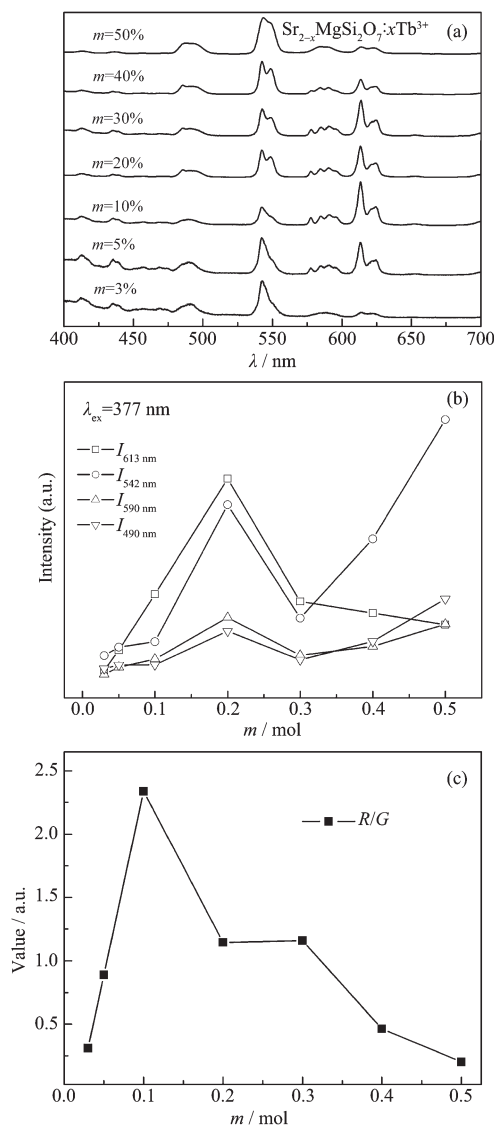


图 2 377 nm 激发下, $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+}, n\text{Li}^+$ ($m=0.03\sim0.50, n=m$) 的发射光谱(a)、 Tb^{3+} 离子浓度与样品发光强度(b)和 R/G 比值(c)的关系

Fig.2 Emission spectra for $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+}, n\text{Li}^+$ ($m=0.03\sim0.50, n=m$) (a) Relationship between the emission intensities of $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+}, n\text{Li}^+$ ($m=0.03\sim0.50, n=m$) samples and the Tb^{3+} concentration (b) and the relationship between the concentration of Tb^{3+} and R/G value of Tb^{3+} under excitation at 377 nm (c)

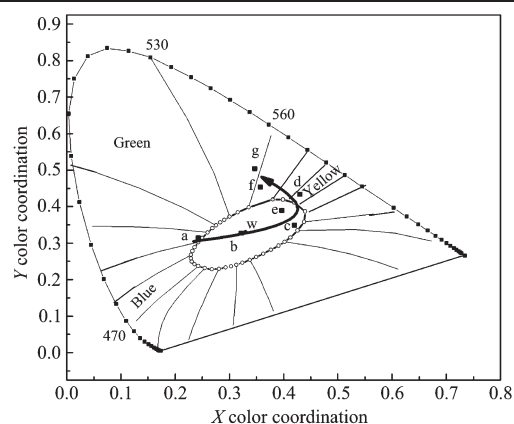
2.3 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 在 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中发光性质的差异

在 377 nm 紫外光激发下, SMS:0.05Tb^{3+} 可同时发射红、绿和蓝光并复合得到白光, 其色坐标与纯白光点接近。一般地, 单掺 Tb^{3+} 离子荧光粉的红光发射强度较低, 多以蓝光发射和绿光发射为主^[16-19]。在

表 1 Tb^{3+} 不同掺杂浓度的样品色坐标

Table 1 CIE chromaticity coordinate of $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+}, n\text{Li}^+$ ($m=0.03\sim0.50, n=m$)

Samples	Tb^{3+} concentration (m/mol)	CIE	
		x	y
S1	0.03	0.249	0.302
S2	0.05	0.322	0.317
S3	0.10	0.418	0.334
S4	0.20	0.427	0.427
S5	0.30	0.398	0.375
S6	0.40	0.356	0.451
S7	0.50	0.346	0.504



Point a, S₁; Point b, S₂; Point c, S₃; Point d, S₄; Point e, S₅; Point f, S₆; Point g, S₇

图 3 377 nm 激发下, $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+}, n\text{Li}^+$ ($m=0.03\sim0.50, n=m$) S₁~S₇ 样品的色坐标

Fig.3 CIE chromaticity diagram for $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:m\text{Tb}^{3+}, n\text{Li}^+$ ($m=0.03\sim0.50, n=m$) from S₁ to S₇ excited by $\lambda_{\text{ex}}=377\text{ nm}$

SMS 基质中, Tb^{3+} 离子的红光发射强度与绿光发射强度相当甚至更高。 Eu^{3+} 离子的特征发射在 590 nm 或 613 nm 处, 为排除 Eu^{3+} 的干扰, 我们在同样的实验条件下合成了 SMS:0.05Eu^{3+} 荧光粉, 并研究了其光谱性质。图 4 是样品 SMS:0.05Tb^{3+} 和 SMS:0.05Eu^{3+} 的激发和发射光谱。图 4(a) 表明, SMS:0.05Tb^{3+} 的激发光谱由 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 允许跃迁激发的宽吸收带 (200~280 nm)、 $4f \rightarrow 4f$ 电子跃迁吸收带 340~400 nm 和 484 nm 窄吸收带三部分构成, 其中 377 nm 处的激发峰最强, 484 nm 处的激发峰强度略低于 377 nm。荧光粉可被紫外光 (350~380 nm) 和蓝光 (484 nm) 有效激发, 但目前缺乏 484 nm 蓝光 LED 芯片, 所以 SMS:0.05Tb^{3+} 是一种适用于 UVLED 管芯激发的荧光粉。在 377 nm 激发下, 发射光谱如图 4(b) 所示。荧光材料呈多峰发射, 4 个主要发射峰分别位于

490, 542, 590 和 613 nm 处, 且绿光发射与红光发射强度相当。受 SMS 晶体场的影响, Tb^{3+} 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 跃迁对应发射峰产生劈裂、峰值左右波动。 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (489 nm) 发射峰劈裂为 485 nm 和 490 nm 2 个尖峰, 位于 613 nm 处的尖峰也是由于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 nm) 发射峰劈裂所致。而 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (586 nm) 跃迁发射出现了三峰劈裂现象, 分别位于 576 nm、584 nm 和 590 nm 处。观察图 4(b) 可以发现, 红光区 613 nm 处发射类似于 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁发射。与单掺 Tb^{3+} 离子样品红光区的最高发射峰相比, 单掺 Eu^{3+} 离子的发射峰向左偏移, 且激发光谱中 397 nm 处并未发现 Eu^{3+} 离子的特征激发峰。在 377 nm 和 397 nm 紫外光激发下, SMS:0.05 Eu^{3+} 发射光谱中均未发现 Tb^{3+} 离子 542 nm 特征发射。结果表明, SMS:0.05 Tb^{3+} 中 613 nm 处红光发射属于 Tb^{3+} 离子的跃迁发射。

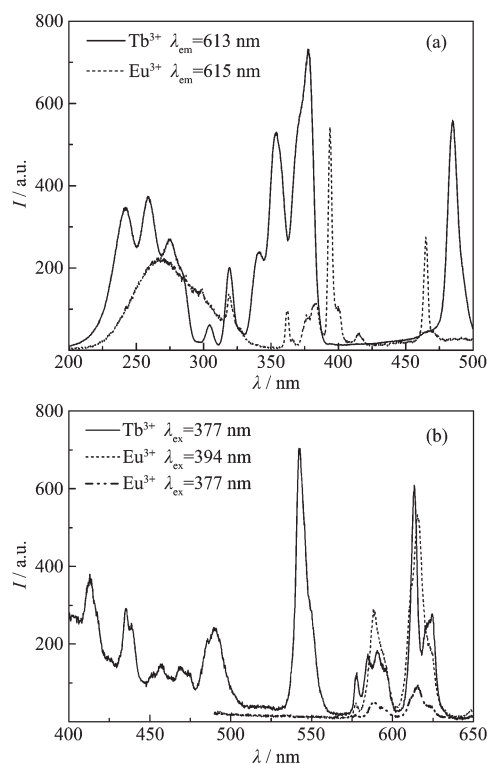


图 4 $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{1.95}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.4 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of $\text{Sr}_{1.95}\text{Mg}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_7:0.05\text{Tb}^{3+}$, 0.05 Li^+ and $\text{Sr}_{1.95}\text{Mg}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_7:0.05\text{Eu}^{3+}$, 0.05 Li^+ phosphors

2.4 Tb^{3+} 在 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中的白色发光机理

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 晶体结构相似, 存在八配位(Sr I)格位^[20-21], 其晶体结构如图 5 所示。当半

径较小的 Tb^{3+} 离子 (0.118 nm) 取代 Sr^{2+} 离子 (0.126 nm) 格位, 晶格产生扭曲, 导致 Mg-O 键长发生变化, 基质中有可能产生六配位(Sr II)格位, 并且 Tb^{3+} 离子将优先占据 Sr^{2+} 离子的八配位晶体场格位, 形成稳定结构^[22-23]。由于 Tb^{3+} 离子取代 Sr^{2+} 离子电荷价态不匹配, 对合成材料的发光性能产生影响, 因此, 引入 Li^+ 离子作为电荷补偿剂^[24]。图 6 是 SMS:0.05 Tb^{3+} 荧光粉的发光衰减曲线。如果荧光粉中有一种发光中心, 衰减函数可以使用一阶拟合。若有两种发光中心, 衰减函数则使用二阶拟合, 以此类推^[25]。SMS:0.05 Tb^{3+} 荧光粉中存在两种发光中心, 拟合后计算可知 Tb^{3+} 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (613 nm)、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (590 nm)、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (542 nm) 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (490 nm) 的衰变寿命 τ 分别为 1.18 ms, 1.80 ms, 2.75 ms 和 2.44 ms。根据衰变寿命 τ , 可以发现 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (542 nm) 衰减时间最长, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (613 nm) 衰减时间最短。因此, $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4}$ 跃迁发射比 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁发射更易稳定存在, 这也是大多数单掺 Tb^{3+} 离子荧光粉发蓝绿光的主要原因。

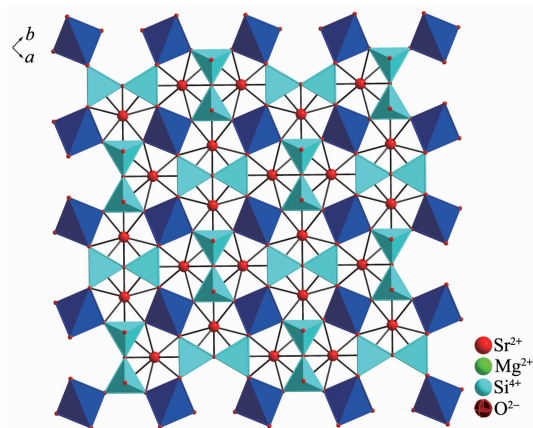
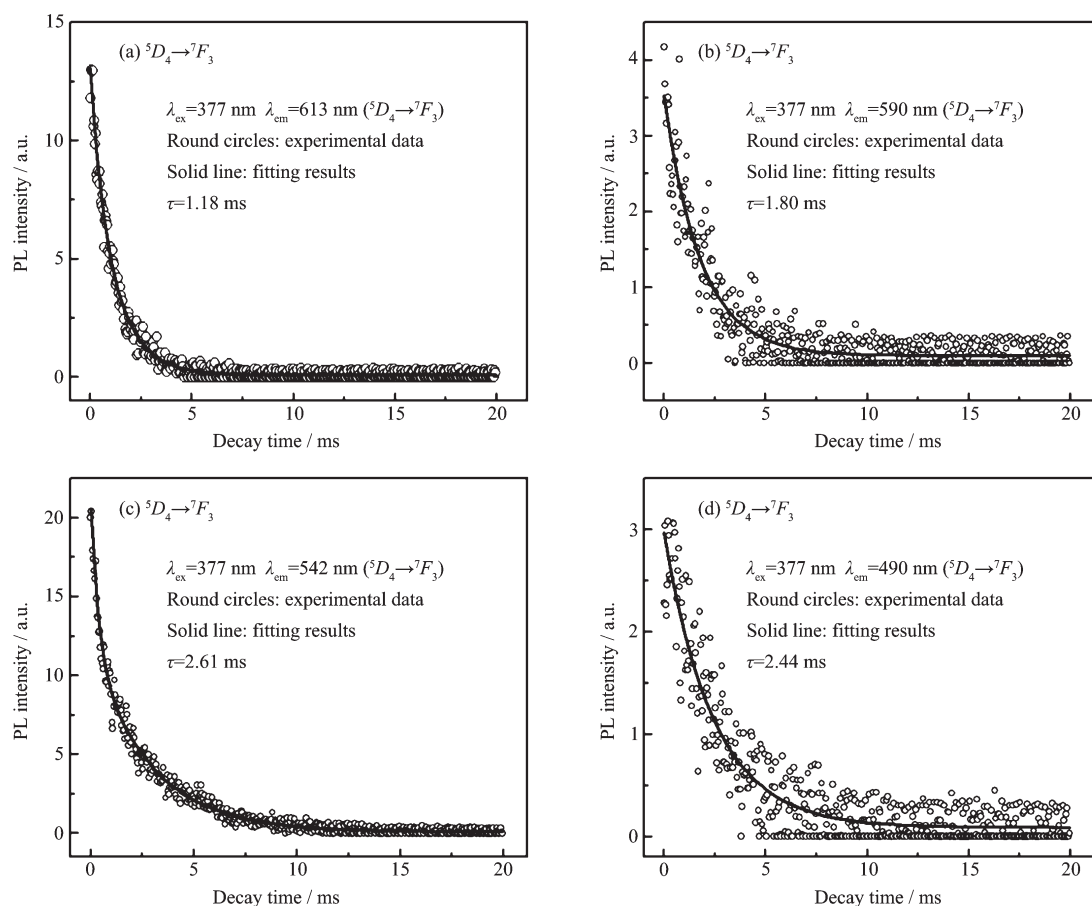


图 5 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 晶胞部分结构

Fig.5 A portion of the structure of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

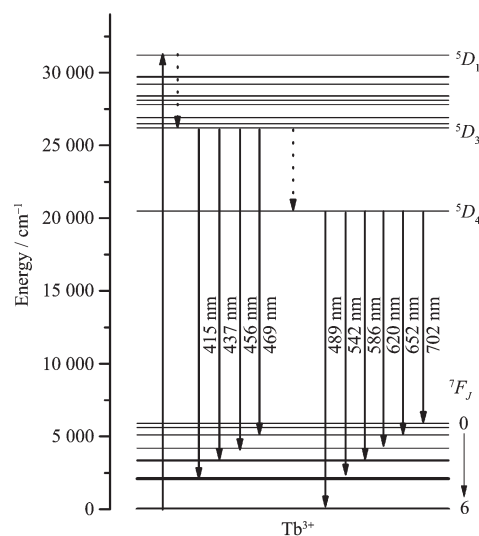
当 SMS 基质中掺杂 Tb^{3+} 离子的物质的量百分含量为 0.03mol% 时, 多数掺杂离子倾向于取代 Sr I 格位形成稳定结构, 产生 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 跃迁, 主要以蓝、绿光($^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5}$)发射为主。在 SMS 基质中, 虽然 Tb^{3+} 离子取代 Sr II 格位几率较低, 但只要占据 Sr II 格位, 就将产生 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (613 nm) 跃迁, 发射红光。保持电荷补偿剂物质的量百分含量不变, 增大 Tb^{3+} 离子的掺杂浓度, 材料将产生更多晶格缺陷^[26], 分别为带正电荷的阳离子空穴和带负电荷的氧离子空穴。当两种空穴浓度接近, 材料可稳定存在。随着 Tb^{3+} 离子浓度增大, 阳离子空穴将逐渐增加。根据电荷互补原理, 材料中也将产生更多的氧

图6 $\text{Sr}_{1.95}\text{Mg}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_7:0.05\text{Tb}^{3+}$ 中 Tb^{3+} 离子发光衰减曲线Fig.6 Luminescence decay curves for Tb^{3+} in $\text{Sr}_{1.95}\text{Mg}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_7:0.05\text{Tb}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$

空穴^[27],从而提高了 Tb^{3+} 离子的跃迁发射几率,材料发光强度明显增强。同时,也增强了 Tb^{3+} 离子取代 Sr^{2+} 离子六配位格位几率,具体表现为 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 红光跃迁发射增强。即 Tb^{3+} 离子含量增大至 0.20mol%, 红绿光强度达到最强。而继续增大 Tb^{3+} 离子浓度,红光强度逐渐降低。这是由于激活剂 Tb^{3+} 离子浓度过高,晶格发生畸变,导致 Tb^{3+} 离子取代 Sr^{2+} 离子八配位格位几率减小,表现为红光强度减弱。因此, Tb^{3+} 离子取代 Sr^{2+} 离子不同格位几率是决定材料红、绿强度比率的关键。也就是说,当 Tb^{3+} 离子浓度为 0.05mol%, 0.10mol%, 0.30mol%, 掺杂离子占据六配位格位和八配位格位几率相当,则红、绿光强度相近, R/G 比值近似等于 1,如图 2 所示。结合图 3 中点 b、c 和 e 的色坐标可知,除红、绿光发射强度对样品白光区色坐标位置的影响外,蓝光相对发射强度也是影响因素之一。

在 Tb^{3+} 离子能级中,由于 5D_3 和 5D_4 能级之间的能隙 ($\sim 5600 \text{ cm}^{-1}$) 与 7F_6 和 7F_0 之间的能隙 (~ 5800

cm^{-1}) 相近,其能级跃迁机理如图 7 所示。因此,当 Tb^{3+} 离子掺杂含量大于 0.20mol%, 高能级发射将很

图7 Tb^{3+} 离子能级跃迁机理Fig.7 Schematic energy level diagram of the Tb^{3+} showing possible energy transfer mechanisms

容易猝灭,产生低能级发射^[17],激活剂 Tb^{3+} 离子间发生交叉弛豫: $\text{Tb}^{3+}(^5D_3) + \text{Tb}^{3+}(^7F_6) \rightarrow \text{Tb}^{3+}(^5D_4) + \text{Tb}^{3+}(^7F_0)$ 。大量 Tb^{3+} 离子进入晶格,晶格扭曲与交叉弛豫同时发生。 $\text{SMS:mTb}^{3+}(m=0.20\sim 0.30)$ 中离子间的交叉弛豫强于晶格扭曲效应,蓝光强度降低。当 $m>0.30$,晶格扭曲效应强于交叉弛豫,蓝光强度小幅度增强。反之,掺杂浓度 $m<0.20$ 时,交叉弛豫现象减弱,出现 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J(J=5,4,3,2)$ 系列蓝光发射。即 SMS:0.05Tb^{3+} 样品中,红光和绿光发光强度相当,混合蓝光产生白光发射。

3 结 论

采用高温固相法制备的 $\text{Sr}_{2-m}\text{Mg}_{1-n}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{mTb}^{3+}, n\text{Li}^+(m=0.03\sim 0.50, n=m)(0.03\leq m\leq 0.50)$ 荧光粉可被紫外光 (350~380 nm) 有效激发,同时发射蓝绿光 (490 nm)、绿光 (542 nm)、红橙光 (590 nm) 和红光 (613 nm)。随 Tb^{3+} 离子掺杂浓度增大,红光与绿光发射强度比 (R/G) 先增大后减小, Tb^{3+} 离子取代 Sr^{2+} 离子不同格位的几率决定材料红、绿发光强度比值。当掺杂浓度相对较高 (大于 0.30),晶格扭曲效应强于交叉弛豫,蓝光强度先降低后增强。发现 $\text{Sr}_{1.95}\text{Mg}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_7:0.05\text{Tb}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ 在紫外激发下发白光,其色坐标 (0.322, 0.317) 与 1931 年国际照明委员会给出的纯白光 (0.33, 0.33) 非常接近,是一种潜在的适用于近紫外芯片的 LED 用白光荧光材料。

致谢: 张漫波副教授(博士)在晶体结构方面提出了有益的建议并帮助绘制了晶胞结构图。

参考文献:

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, **64** (13):1687-1689
- [2] Nakamura S, Fasol G. *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*. Berlin: Springer Verlag, **1997**: 230-233
- [3] Guo N, Huang Y, You H, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49** (23): 10907-10913
- [4] Ma W, Shi Z, Wang R. *J. Alloys Compd.*, **2010**, **503** (1):118-121
- [5] Chen X, Zhao J, Yu L, et al. *J. Lumin.*, **2011**, **131**:2697-2702
- [6] Liu C H, Wu R K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2003**, **42** (4B):2284-2287
- [7] Kim J S, Jeon P E, Park Y H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, **85** (17):3696-3698
- [8] Zhang X M, Li W L, Seo H J. *Phys. Lett. A*, **2009**, **373** (38): 3486-3489
- [9] Zhang X G, Zhang J L, Huang J Q, et al. *J. Lumin.*, **2010**, **130** (4):554-559
- [10] Choi N S, Park K W, Park B W, et al. *J. Lumin.*, **2010**, **130** (4):560-566
- [11] Zhang X, He H, Li Z, et al. *J. Lumin.*, **2008**, **128** (12):1876-1879
- [12] Zhang X, Wang J, Wu H, et al. *Mater. Lett.*, **2009**, **63** (2):340-342
- [13] Jiao H, Wang Y. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, **156** (5):J117-J120
- [14] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84** (15):2931-2933
- [15] Sun X Y, Zhang J, Zhang X, et al. *Chin. J. Lumin.*, **2005**, **26** (3):404-
- [16] WANG Miao(王淼), HUANG Qing-Li(黄庆利), CHEN Xue-Tai(陈学太). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23** (9):1550-1554
- [17] Xie M, Tao Y, Huang Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49** (24): 11317-11324
- [18] Zhang C, Hou Z, Chai R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114** (15):6928-6936
- [19] ZHANG Hai-Yan(张海燕), CAO Liang-Jun(曹亮军), WANG Lin-Kun(王琳琨), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26** (5):822-826
- [20] Endo T, Doi Y, Wakeshima M, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49** (23):10809-10814
- [21] He D, Shi Y, Zhou D, et al. *J. Lumin.*, **2007**, **122-123**:158-161
- [22] Schaper A K, Schosnig M, Kutoglu A, et al. *Acta Cryst.*, **2001**, **57**:443-448
- [23] Bindi L, Bonazzi P, Dusek M, et al. *Acta Cryst.*, **2001**, **57**: 739-746
- [24] LIAN Shi-Xun(廉世勋), LIN Jian-Huan(林建华), SU Mian-Zeng(苏勉曾). *Chin. J. Rare Earths (Xitu Xuebao)*, **2001**, **19** (6):602-605
- [25] Furusho H, Holsa J, Laamanen T, et al. *J. Lumin.*, **2008**, **128** (5/6):881-884
- [26] Tian L, Mho S. *Solid State Commun.*, **2003**, **125** (11):647-651
- [27] Holsa J, Aitasalo T, Jungner H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2004**, **374** (1/2):56-59