

高光效高热稳定性蓝色荧光粉 $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 的组成筛选和发光机理

征 雪 陈 悦 贾英华 陈轩锋 穆 哲 王小芳 马 驰 周文理 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了一系列 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Sr}_{y-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ 蓝色固溶体荧光粉。XRD 结果表明, 所合成的固溶体荧光粉均为单一物相。随着 Sr^{2+} 成分的增加, $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4$ 物相从单斜晶系 β - Ca_2SiO_4 向正交晶系 α' - Ca_2SiO_4 转变, 发射光谱逐渐红移。组成为 $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{SiO}_4$ 时, 荧光粉的发射波长最长(454 nm), Stokes 位移最大。基质为 $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4$ 的晶体结构可诱导掺杂离子 Ce^{3+} 取代 $\text{SrO}10$ 格位、 Li^+ 取代 $\text{CaO}8$ 格位。优化的荧光粉 $\text{Ca}_{1.05}\text{Sr}_{0.85}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+(\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi})$ 在 375 nm 紫外光激发下, 发射 445 nm 的蓝光, 内量子效率(IQE)达到 91.18%, 200 °C 时发射强度保持室温发光强度的 98.70%。根据晶体结构、晶体场分裂和掺杂离子质心位移等理论, 讨论了 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 综合发光效应最佳的内在原因。

关键词: 固溶体; $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}$; 蓝色荧光粉; 量子效率; 热稳定性

中图分类号: O611.65; O614.33*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)09-1659-10

DOI: 10.11862/CJIC.2020.185

Composition-Screening and Luminescent Mechanism in $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ for High Quantum Efficiency and Thermally Stable Blue-Emitting Phosphor

ZHENG Xue CHEN Yue JIA Ying-Hua CHEN Xuan-Feng MU Zhe

WANG Xiao-Fang MA Chi ZHOU Wen-Li LIAN Shi-Xun*

(Key Laboratory of Chemical Biology & Traditional Chinese Medicine Research (Ministry of Education),
Key Laboratory of Sustainable Resources Processing and Advanced Materials of Hunan Province College,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Sr}_{y-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ solid solution phosphors were designed and prepared by a high temperature solid-state reaction in a reductive atmosphere. The results of the XRD reveal that as-synthesized samples are single-phase compounds, and a phase transition from monoclinic β - Ca_2SiO_4 to orthogonal α' - Ca_2SiO_4 exists ($y=0\sim0.25$). The excitation and emission spectra of the phosphors showed a gradual redshift with the increase of Sr content (y) from 0 to 0.25, which showed the largest Stokes shift (73 nm) for $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{SiO}_4$, and subsequently a blueshift showed up after a further increase of y value. Moreover, the host of $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4$ can induce Ce^{3+} ions preferentially to occupy the ten-coordinated Sr^{2+} sites ($\text{SrO}10$) while Li^+ ions replace the eight-coordinated Ca^{2+} sites ($\text{CaO}8$). The optimized phosphor $\text{Ca}_{1.05}\text{Sr}_{0.85}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+(\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{Ce})$ possessed a high internal quantum efficiency (IQE) reached 91.18%. The temperature-dependent photoluminescence (PL) spectra showed that the PL intensity of $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{Ce}$ at 200 °C maintained 98.70% of that at room temperature. The luminescent mechanisms were discussed in detailed according to crystal structure, crystal field theory and the Dorenbos model.

Keywords: solid solution; $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}$; blue phosphor; quantum efficiency; thermal stability

收稿日期: 2020-02-07。收修改稿日期: 2020-04-09。

国家重点研发计划项目(No.2016YFB0302403)、国家自然科学基金(No.21571059)、国家大学生创新创业训练计划(No.201710542004)和湖南省研究生创新项目(No.CX20190340)资助。

*通信联系人。E-mail: sxlian@hunnu.edu.cn; 会员登记号: S060014830M。

光致发光材料已广泛应用于显示、照明、传感和植物生长等多个领域^[1]。在全光谱照明方面,双蓝光、三蓝光也已经成为很好的策略,不同发射波长的蓝色荧光粉可用于全光谱调控。荧光粉是一种优良的光波转换材料,将其作为光转换助剂(简称转光剂)添加到PE(聚乙烯)&EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)树脂中可制造太阳光能转换农膜(简称转光膜),以调节作物的光环境,提高光合效率。对于现代设施农业,蓝光(430~470 nm)在绿色植物的光合作用和光形态中起着重要的作用。绿色植物通过叶绿素、胡萝卜素、叶黄素和光敏素来捕获太阳光进行光合作用,而且不同植物对发射光的最佳吸收波长也有所不同。适合植物生长的LED灯可提高光合作用效率,但传统的光源由于光质问题难以调节光波长,在这种情况下,需要将太阳光谱成分中380 nm以下的紫外光转换成400~470 nm的蓝光,可提高作物光能利用率^[2-6]。所以,高光效、高热稳定性蓝色荧光粉已成为全光谱照明、光生态农业等领域的重要材料。

稀土离子 Ce^{3+} 的特征发射一般在蓝光区。不同的基质晶体环境对稀土离子的外层电子有影响,发光中心也会发生变化。以硅酸盐为基质的光转换材料,尤其是正硅酸盐固溶体可以产生连续晶场强度变化,使掺杂 Ce^{3+} 离子的5d能级产生不同程度的分裂,从而可以调控荧光粉的激发光谱、发射光谱及其强度^[7-8]。由于硅酸盐化学性质稳定、原料易得和价格低廉,近年来,关于硅酸盐基质荧光粉的报道很多。杨志平等报道了 $\text{Na}_2\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}$ 蓝色发光材料,证明了此荧光粉中存在一种阳离子格位, Ce^{3+} 占据八配位的Ca格位发射439 nm的蓝光,发射峰位置可通过改变 Ce^{3+} 浓度调节,得到了 Ce^{3+} 的最佳掺杂量为4.0%^[9]。他们还报道了 Eu^{2+} 激活的 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ 荧光粉,证明了此荧光粉中存在2种发光中心, Eu^{2+} 占据不同Ca格位致使其发射蓝光和黄绿光^[10]。游潘丽等报道了 $\text{Li}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉,通过引入助溶剂 Na_2CO_3 提升发光强度^[11]。叶信宇等报道了 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Al}^{3+}$ 荧光粉,探讨了合成温度、 Ce^{3+} 和 Al^{3+} 掺杂浓度对荧光粉发光性质的影响,在1 200和1 300 °C下制备的 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 荧光粉发蓝光,而在1 350~1 500 °C下合成的 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 荧光粉发黄绿光^[12]。闫景辉等报道了 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蓝绿色荧光粉,探究了结构与发光性质的关系,最终得到 Eu^{2+} 的最佳掺杂浓度为1%^[13]。

近年来, Ce^{3+} 掺杂 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{SiO}_4$ 荧光粉受到极大的关注。研究方向可分为2类:(1)固定掺杂离子浓度,研究固溶体 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4$ 中Sr含量(x)对发光效率和热稳定性的影响。Xia等仔细研究了 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4$ 的相变规律及其发光性质,发现 $x<0.15$ 时,晶相为 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; $x\geq 0.18$ 时,晶相为 $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$;在 $0.15<x<0.18$ 范围,固溶体 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4$ 处于相变区, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4(P2_1/n)\rightarrow\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4(Pnma)$ 。 $\beta\text{-(Ca}_{1.98}\text{Ce}_{0.01}\text{Li}_{0.01})\text{SiO}_4$ 和 $\alpha'\text{-(Ca}_{1.78}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{Li}_{0.01})\text{SiO}_4$ 的内量子效率(IQE)分别为63.9%和51.4%,200 °C时发射强度分别为室温发光强度的93%和93.3%^[14]。(2)聚焦某一固溶体基质,探讨掺杂离子浓度对发光性质的影响。例如,聚焦 $\text{Ca}_{1.65}\text{Sr}_{0.35}\text{SiO}_4$,夏志国小组报道了 $\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{2+}$ 共掺杂 $\text{Ca}_{1.59}\text{Sr}_{0.27}\text{SiO}_4:0.03\text{Ce}^{3+},0.03\text{Li}^+,0.08\text{Eu}^{2+}$ 的内量子效率(IQE)为45.17%^[15]。Lin等报道 $\text{Ca}_{1.65}\text{Sr}_{0.35}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的IQE为33%,150 °C时的发射强度已降至室温下的73%,并仔细研究了Al/Ga/B取代Si格位对蓝色发光的调控效应,发现掺杂0.30Al/0.30Ga/0.30B $\text{Ca}_{1.65}\text{Sr}_{0.35}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉IQE分别提高到54%、64%和70%,但在150 °C时的发射强度分别为室温下的69%、63%和62%^[16]。 $\text{CaSrSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉也有较多的研究报道,Wu等报道 $\text{Ca}_{0.99}\text{Sr}_{0.99}\text{SiO}_4:0.01\text{Ce}^{3+},0.01\text{Na}^+$ 内量子效率为67.87%,热稳定性为73.80%(125 °C)^[17]。可见,目前报道的 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 固溶体荧光粉的最高IQE仅有70%,热稳定性为93.3%(200 °C)。因此, Ce^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4$ 固溶体荧光粉的发光效率和热稳定性亟待大幅度提高。

我们也研究过固溶体组成对 $\text{Sr}_{1.9-m}\text{Ca}_m\text{SiO}_4:5\%\text{Ce}^{3+},5\%\text{Li}^+,\text{Sr}_{1.9-n}\text{Ba}_n\text{SiO}_4:5\%\text{Ce}^{3+},5\%\text{Li}^+$ 荧光粉发光性质的调控,但没有考察 Ce^{3+} 掺杂浓度对不同固溶体发光效率及其热稳定性的影响^[18],事实上,荧光粉的发光效率和热稳定性取决于固溶体的基质成分和掺杂离子浓度的综合效应。对于 $\text{Ca}_{2-y-x}\text{Sr}_y\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+},x\text{Li}^+$,设定一个 x 值寻找最佳 y 值,或者设定 y 值寻找最佳 x 值,都不是在最佳条件下得出的最佳结果。可见,如何提高 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 固溶体荧光粉的发光效率和热稳定性,有待深入的研究。

本工作中,我们详细地研究了基质组分(y)和掺杂浓度(x)对 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+},x\text{Li}^+$ 体系发光性质和热稳定性的影响。筛选出的荧光粉 $\text{Ca}_{1.05}\text{Sr}_{0.85}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+},0.05\text{Li}^+(\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi})$,在375 nm激发下,内量子效率(IQE)达91.18%,且在200 °C时发光强度

仍然保持 98.70%, 这是目前报道的最好结果, 具有潜在的应用价值。我们详细地讨论了固溶体结构、掺杂离子浓度对发光性质、发光强度和热稳定性的影响规律, 这对其它固溶体荧光粉的研究与开发具有很好的借鉴作用。

1 实验部分

1.1 样品制备过程

根据缺陷化学原理, 荧光粉的化学式设计为 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Sr}_{y-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ ($0 \leq y \leq 2.0, x=0.03 \sim 0.08$, 简写为 $\text{CSSO}:\text{CeLi}$), 其中 Li^+ 作为电荷补偿剂。(1) 当 $y=0$ 时, 即为正硅酸钙, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$, 简写为 $\text{CSO}:\text{CeLi}$; (2) 当 $y=2.0$ 时, 即为正硅酸锶 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$, 简写为 $\text{SSO}:\text{CeLi}$ 。

原料 CaCO_3 、 SrCO_3 、 H_2SiO_3 、 Li_2CO_3 均为分析纯 (AR), 国药试剂公司生产。 CeO_2 (99.99%) 为五矿集团公司出品。根据化学计量比称取原料, 然后将混合后的原材料转移至氧化铝坩埚中, 随后在还原气氛 (95% N_2 和 5% H_2 (V/V)) 下, 1 250 °C 焙烧 4~6 h, 冷却至室温经过充分研磨, 过筛即得硅酸盐荧光粉。

1.2 测试与表征

使用 Rigaku Ultima IV 衍射仪收集样品的 X 射线衍射 (XRD) 数据, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.1518 \text{ nm}$) 为射线源, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描速度固定在 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 2θ 为 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。样品的激发光谱 (PLE)、发射光谱 (PL) 和热稳定性用 F4500 分光光度计进行测试, 测试条件: 150 W 氙灯作为激发源, 电压 400 V, 扫描速度 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。除热稳定性测试, 其他测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 固溶体 $\text{Ca}_{1.95-y}\text{Sr}_{y-0.05}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ 的物相分析

选择 Ce^{3+} 和 Li^+ 掺杂浓度为 0.05, 荧光粉组成为 $\text{Ca}_{1.95-y}\text{Sr}_{y-0.05}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ ($0 \leq y \leq 2.0$), 当 $y=0$ 时, 组成为 $\text{Ca}_{1.9}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$, 当 $y=2.0$ 时, 组成为 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ 。XRD 结果 (图 1) 表明, 所合成的样品均为纯相。当 Sr^{2+} 含量 (y) 为 0 时, XRD 衍射峰与具有单斜晶体结构的 Ca_2SiO_4 (PDF No. 83-0464, β - Ca_2SiO_4) 标准卡片一致, 随 Sr^{2+} 含量逐渐增加, 样品的所有衍射峰先向高角度移动再逐渐向低角度移动, 衍射峰越来越与 Sr_2SiO_4 (PDF No. 76-1494, α_{H}' - Sr_2SiO_4) 的标准卡片相匹配。

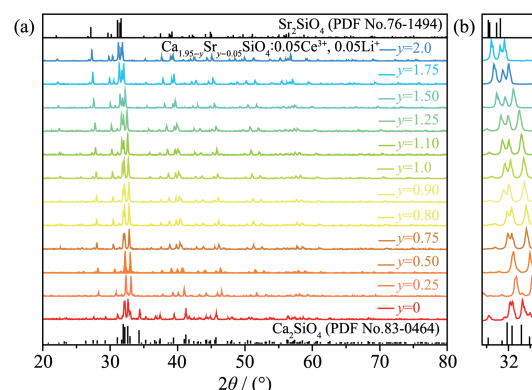


图 1 (a) $\text{Ca}_{1.95-y}\text{Sr}_{y-0.05}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ 的 XRD 图; (b) $31^\circ \sim 33.5^\circ$ 范围内放大的 XRD 图

Fig.1 (a) XRD patterns of $\text{Ca}_{1.95-y}\text{Sr}_{y-0.05}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ with different Sr^{2+} concentrations; (b) Magnified XRD patterns in a range of $31^\circ \sim 33.5^\circ$

在加热情况下, Sr_2SiO_4 从 β 相 (300 K) 转变为 α_{H}' 相 (600 K)。 Ca_2SiO_4 具有多晶型, 随着温度的升高, 由 γ 相 (300 K) 依次转变成 β 相 ($< 900 \text{ K}$)、 α_{L}' 相 ($900 \text{ K} < T < 1500 \text{ K}$) 和 α_{H}' 相 ($T > 1500 \text{ K}$)^[19-20], 在 1 250 °C 时, Ca_2SiO_4 呈现 α_{H}' 晶型。因此, 合成 $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4$ 固溶体时, 存在着加热温度 (T) 和 Sr^{2+} 含量 (y) 2 个诱导相变的因素。夏志国等^[14] 在 1 500 °C 合成 $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4$, 其晶体结构分为 2 组, 即 $0 \leq y < 0.15$ 时为 β - Ca_2SiO_4 相, $0.18 \leq y < 2.0$ 时为 α' - Ca_2SiO_4 相, y 在 0.15~0.18 之间, 是一个相变过渡区, 这表明固溶体在高温下形成了 α' 相, Sr^{2+} 含量 $y \geq 0.18$ 使固溶体在室温下维持 α' 型晶体结构。

图 1(b) 表明, 浓度 $y=0 \sim 0.25$ 时, 衍射峰向高角度方向移动, $y > 0.25$ 时, 衍射峰又向低角度方向移动。根据 Bragg 公式 $2d \sin \theta = n\lambda$, Sr^{2+} 的离子半径大于 Ca^{2+} , 足量的 Sr^{2+} 离子进入晶体格位可使晶面间距 (d) 显著增大, 导致 θ 值减小, 所以衍射峰向低角度方向移动。图 1 表明, 在 1 250 °C 合成 $\text{Ca}_{1.95-y}\text{Sr}_{y-0.05}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ ($y=0, 0.25, 0.50, 0.75, 0.80, 0.90, 1.00, 1.10, 1.25, 1.25, 1.50, 1.75, 2.0$), 获得了从 β - Ca_2SiO_4 到 α_{H}' - Sr_2SiO_4 系列固溶体荧光粉。

2.2 固溶体组成和 Ce^{3+} 掺杂浓度对荧光粉发光性质的综合效应

对于 Ce^{3+} 掺杂的 $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4$ 固溶体, 发光强度 (I)、光谱峰值 (λ)、固溶体组成 (y) 和稀土 Ce^{3+} 离子最佳掺杂浓度 (x) 四个因素是密切相关的, 但其综合效应尚未见文献系统地研究过。因此, 我们仔细测试了

系列荧光粉 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ ($x=0.03\sim 0.08, 0\leq y\leq 2.0$) 的荧光光谱, 研究上述4个因素之间的内在关联。

2.2.1 光谱位移

图2(a)表明, 在375 nm的激发下, $\text{Ca}_{1.1-x}\text{Sr}_{0.9-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ 的发射峰在445 nm, 发光强度随着 x 的增大而增强, 在 $x=0.05$ 时达到最大值, 然后发光强度随着 x 的增大而下降。图2(b)显示了基质组成(y)和 Ce^{3+} 掺杂浓度(x)对荧光粉的激发波长(λ_{ex})和发射波长(λ_{em})的综合影响, 无论 Ce^{3+} 离子掺杂浓度为多少, 基质组成为 $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{SiO}_4$ 荧光粉的发射波长最长(454 nm), 说明光谱移动主要是由固溶体基质决定的。

图2(c、d)是 $\text{Ca}_{1.95-y}\text{Sr}_{y-0.05}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ ($0\leq y\leq 2.0$) 荧光粉归一化的激发光谱和发射光谱, 随 Sr^{2+} 含量的增加($y=0\sim 0.25$), 激发波长从371 nm移至381 nm, 发射波长从441 nm移至454 nm; 继续增加 Sr^{2+} 含量($y=0.25\sim 1.9$), 激发光谱和发射光谱均发生蓝移, 激发波长从381 nm移至365 nm, 发射波长从454 nm移至424 nm。表1列举了样品的激发峰和发

射峰以及 Stokes 位移, 当 y 为0.25时, 样品的 Stokes 位移最大(73 nm); $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{CeLi}$ 荧光粉的发射波长最短(424 nm), Stokes 位移最小(59 nm)。从 $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{SiO}_4$ 到 Sr_2SiO_4 , 发射光谱蓝移 30 nm, 激发光谱蓝移 16 nm。

由此可见, 在 $y=0.25\sim 2.0$ 范围内, 可以精细地调控固溶体荧光粉 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ 的发光性质, 将其应用于温室塑料大棚, 可以实现太阳光谱中紫外光转换成蓝光的精细调控。

Sr^{2+} 含量在 $0\sim 0.25$ 范围时, 激发光谱和发射光谱发生的红移现象归属于基质晶格发生的相变所致。在晶体结构中, $5d$ 能级的平均水平位置相对于自由离子时的位置下降, 即为质心位移(ε_c), 质心位移是由阴离子极化率和共价能力共同决定的。Dorenbos 发现 Ce^{3+} 离子 $5d$ 能级的质心位移、晶体场分裂以及光谱红移和斯托克斯位移与 Ce^{3+} 激活的荧光粉的发光性质具有线性关系。根据配体极化模型, 质心位移与 $N\alpha_{\text{sp}}/R_{\text{eff}}^6$ 成正比, 如式(1)^[21]:

$$\frac{\varepsilon_c}{N} = \frac{1.44 \times 10^{17} \alpha_{\text{sp}}}{R_{\text{eff}}^6} \quad (1)$$

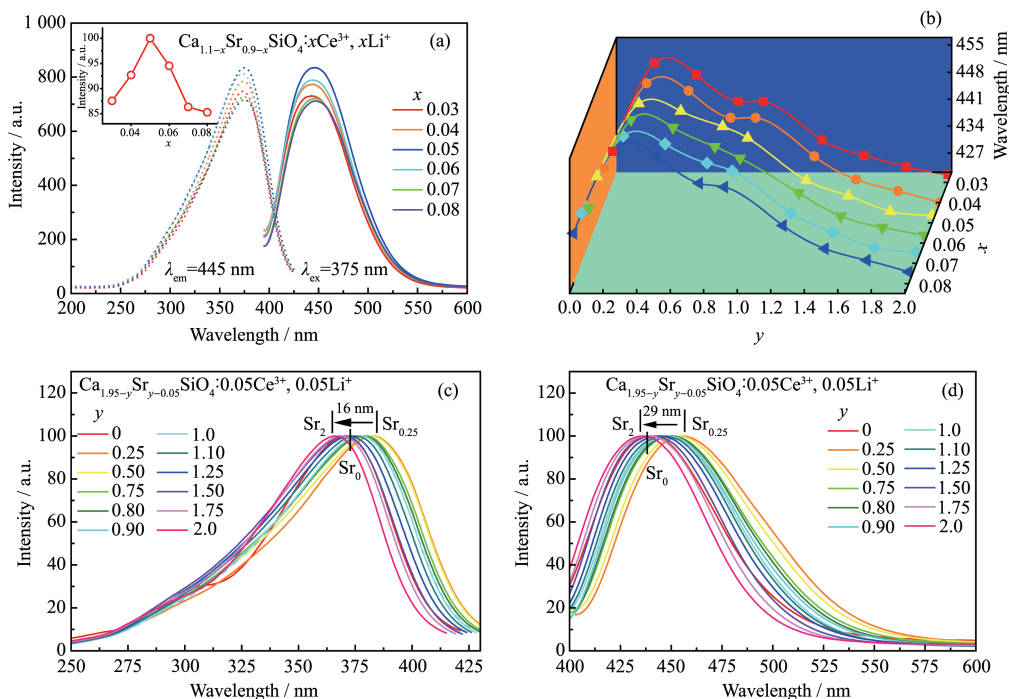


图2 (a) $\text{Ca}_{1.1-x}\text{Sr}_{0.9-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ 的激发和发射光谱; (b) 荧光粉 $\text{Ca}_{1.1-x}\text{Sr}_{0.9-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ 发光波长与固溶体组成(y)和 Ce^{3+} 掺杂浓度(x)的关系; $\text{Ca}_{1.95-y}\text{Sr}_{0.05}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ 的归一化(c) 激发和(d) 发射光谱

Fig.2 (a) Photoluminescence excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra of $\text{Ca}_{1.1-x}\text{Sr}_{0.9-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ phosphors; (b) Dependence of emission wavelength of $\text{Ca}_{1.1-x}\text{Sr}_{0.9-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ phosphors on solid solution composition (y) and concentration (x) of Ce^{3+} ; Normalized (c) PLE and (d) PL spectra of $\text{Ca}_{1.95-y}\text{Sr}_{0.05}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ phosphors

表1 样品激发光谱和发射光谱的峰值及其 Stokes 位移(SS)^[17]Table 1 Excitation and emission peaks of as-prepared phosphors and Stokes' shift (SS)^[17]

$\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$	$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	SS / nm	CaO7/SrO7	CaO8	Ca/SrO9	Ca/SrO10
$y=0 (\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4)$	371	441	70	3	3	—	—
$y=0 (\alpha_{\text{H}}'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4)$				—	—	3	3
$y=0.25$	381	454	73				—
$y=0.35$				1	4	1	
$y=0.50$	378	451	73				
$y=0.75$	376	447	71				
$y=0.90$	375	445	70				
$y=1.00$	363	432	69		3	2	1
$y=1.25$	370	435	65				
$y=1.50$	366	429	63				
$y=1.75$	366	426	60				
$y=2.00 (\alpha_{\text{H}}'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4)$	365	424	59			3	3

其中, N 是配位数, R_{eff} 是配体的有效平均距离, α_{sp} 是最近的阴离子之间的极化率。通常, 中心阳离子半径越小, 极化率越高。同样地, 激发光谱的质心位移可以通过积分关系式 $\int f(E)E dE / \int f(E) dE$ 估算, 其中 $f(E)$ 是激发光谱的能量函数^[17], 但是根据配体极化模型, 共价性的贡献通常被忽略。晶体场分裂 ε_{cf} 和质心位移 ε_{c} 共同作用将导致最低 $5d$ 能级的下降, 即红移。

发射光谱的蓝移, 可归因于晶体场的分裂效应。 Ce^{3+} 的 $5d$ 能级分裂程度与多面体的对称性和配体有关, 可根据晶体场强度的大小进行判断^[22]:

$$D_{\text{q}} = \frac{ze^2 r^4}{6R^5} \quad (2)$$

其中 D_{q} 是晶体场强度的大小, R 是中心离子与其配体之间的距离, z 是阴离子的电荷或化合价的绝对值, e 是电子的电荷, r 是 d 波函数的半径, 晶体场强度 (D_{q}) 与 R 成反比。在 $\text{Ca}_{1.95-y}\text{Sr}_{y-0.05}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ 体系中, 随 Sr 含量的增加, 晶格膨胀, 中心离子到阴离子配体间的距离 R 变大, 即 $R(\text{Sr-O}) > R(\text{Ca-O})$, 所以, 晶体场强度 (D_{q}) 减小, 从而导致 Ce^{3+} 离子的 $5d$ 能级分裂随之减小, 光谱发生蓝移。

2.2.2 发光强度

图 3(a) 是归一化的荧光粉的发光强度 (I) 随固溶体组成 (y) 和 Ce^{3+} 掺杂浓度 (x) 变化的关系图, 图 3(b) 是 Ce^{3+} 最佳掺杂浓度的示意图。图 3(a、b) 表明, 在端点化合物 Ca_2SiO_4 、 Sr_2SiO_4 中, Ce^{3+} 的最佳掺杂浓度是 0.06; 在固溶体化合物中, Ce^{3+} 的最佳掺杂浓度都是 0.05。文献报道 Ce^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_{1.65}\text{Si}_{0.35}\text{SiO}_4$ 的最佳浓度也是 0.05, 这也印证了我们的实验结果在固溶体

$\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ 中具有普适性。

图 3(c) 是合成的固溶体荧光粉的最大发光强度 (I) 与固溶体组成 (y) 的变化关系图。发光效率最高的是固溶体组成 $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4$ 所对应的荧光粉 $\text{Ca}_{1.05}\text{Sr}_{0.85}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ (简称为 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$), 内量子效率达 91.18% (图 3(d)), 这是目前所获得的 Ce^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4$ 蓝色荧光粉的最高发光效率。近年来, 关于紫外光激发、发射蓝光的荧光粉较多。Chen 等报道, 在紫外光激发下 $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉内量子效率达 84.8%^[23]; $\text{NaSrBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 蓝色荧光粉内量子效率为 74.7%^[24]。林君等报道 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉内量子效率为 67%^[25]。我们合成的 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 蓝色荧光粉量子效率均比以上报道的磷酸盐、硼酸盐荧光粉量子效率高, 但略低于商用 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉 (98.4%)。

端点化合物的最佳掺杂浓度大于固溶体的掺杂浓度, 这说明浓度猝灭效应不同。能量转移机制引起浓度猝灭, 如交换相互作用、辐射重吸收和多极-多极相互作用。 Ce^{3+} 离子间的非辐射能量传递机制可通过临界距离判断, 临界距离 R_{c} 的值可以用以下公式来估算^[26]:

$$R_{\text{c}} = 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_{\text{c}} N} \right)^{1/3} \quad (3)$$

其中 X_{c} 是临界浓度, N 是单位晶胞中掺杂剂可占据格位数, V 是晶胞的体积, 对于 Ca_2SiO_4 、 $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4$ 基质, $N=4, 4$, $V=34.39, 36.44 \text{ nm}^3$, 临界浓度 $X_{\text{c}}=0.06, 0.05$, 因此, 其临界距离 R_{c} 分别为 1.399 和 1.516 nm。如果发生 Ce^{3+} 离子的快速迁移, 猝灭倾向于与 Ce^{3+}

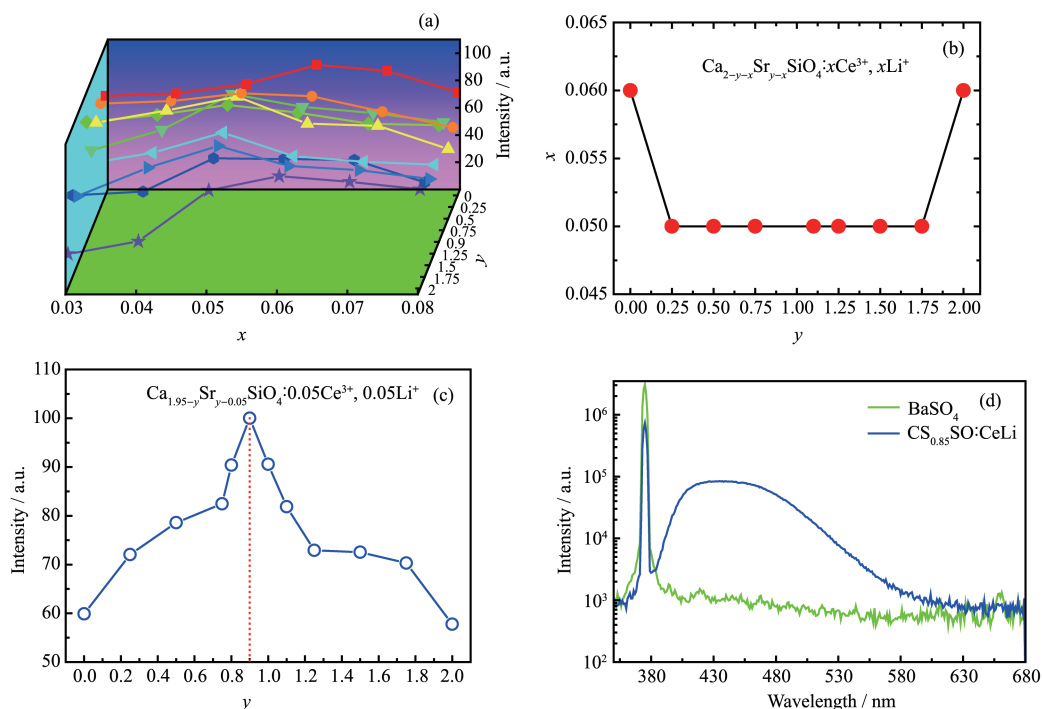


图3 (a) 荧光粉 $\text{CSSO}:\text{CeLi}$ 发光强度与固溶体组成(y)和 Ce^{3+} 掺杂浓度(x)的关系; (b) 固溶体 $\text{Ca}_{2-y-x}\text{Sr}_{y-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ 的最佳离子掺杂浓度; (c) 荧光粉 $\text{CSSO}:\text{CeLi}$ 的归一化发光强度与固溶体组成(y)的关系; (d) 最优化荧光粉 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 的内量子效率

Fig.3 (a) Dependence of PL intensity of $\text{CSSO}:\text{CeLi}$ phosphors on solid solution composition (y) and concentration (x) of Ce^{3+} ; (b) Optimal Ce^{3+} concentration in $\text{Ca}_{2-y-x}\text{Sr}_{y-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ phosphors; (c) Dependence of normalized PL intensity of $\text{Ca}_{1.95-y}\text{Sr}_{y-0.05}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ on content (y) of Sr^{2+} ; (d) IQE for optimized phosphor $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$

离子浓度成比例变化,但是在发射光谱中并未观察到,因为激发光谱和发射光谱并未很好地重叠,且交换相互作用通常发生在禁止跃迁中(R_c 通常为0.5 nm)。根据 Dexter 理论,可以推断出2个最接近的 Ce^{3+} 中心之间的非辐射浓度猝灭是通过电多极相互作用(d-d)发生的。

2.2.3 热稳定性

热稳定性是评价荧光粉性能的重要因素。如

图4所示,我们测试了 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 荧光粉发射光谱随温度的变化关系。图4(b)表明,虽然 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 样品的发光强度随温度的升高有所下降,但200 °C时仍然保持室温发光强度的98.70%,比 $\alpha'-(\text{Ca}_{1.78}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{Li}_{0.01})\text{SiO}_4$ 的热稳定性(93.3%)提高了5.4%^[14],这充分说明 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 荧光粉具有优良的热稳定性。

热稳定性可以用传统的 Arrhenius 公式(4)来描

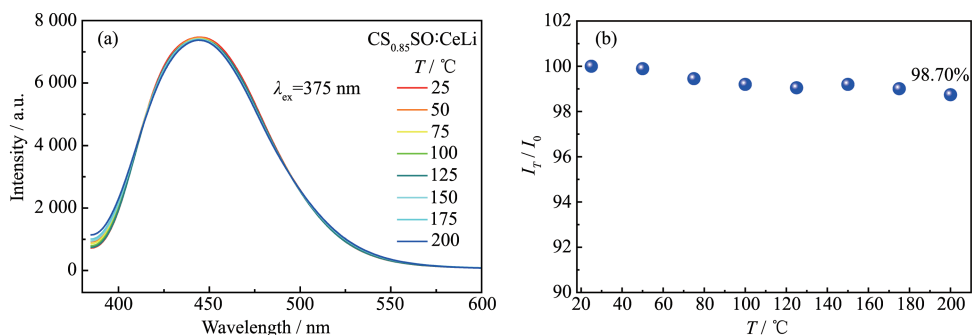


图4 (a) 荧光粉 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 的发射光谱随温度的变化图; (b) 不同温度下, $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 的相对发光强度

Fig.4 (a) Temperature-dependent emission spectra of $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ phosphor; (b) Integrated intensities of $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ phosphor at different temperatures

述,随着温度的升高,其他非辐射衰变过程变得越来越重要,并开始支配发射强度随温度的变化行为。因此,随着温度的升高,发射强度开始下降^[27]。

$$\frac{I_T}{I_0} = \left[1 + D \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (4)$$

其中, I_T 和 I_0 分别是测试温度下的发射强度及 0 K 时的发射强度。 D 是由荧光粉决定的常量, k 是玻尔兹曼常数, 等于 $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ 。根据 Arrhenius 公式可以计算出 $E_a = 0.170 \text{ eV}$ 。在一定温度下, E_a 值越高, 表明非辐射跃迁的几率越小, 荧光粉的稳定性越好。因此, $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 具有优良的稳定性。

2.3 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 荧光粉的发光机理

在 375 nm 激发下, $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 荧光粉在 445 nm 处呈现出强烈的蓝色发射宽带, 这归因于 Ce^{3+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁引起的特征发射。发射光谱可拟合成 2 个高斯峰(图 5), 其峰值分别位于 431 和 460 nm, 2 个高斯峰之间的能量差值为 1462.7 cm^{-1} 。

根据缺陷化学原理, 掺杂后 Ce^{3+} 离子和 Li^+ 离子将取代 $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4$ 基质中的 Ca^{2+} 或 Sr^{2+} 格位。 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 对应的固溶体基质 $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4$ 与 CaSrSiO_4 组成非常接近, 属于 α' - Ca_2SiO_4 。所以, 在 $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4$ 晶胞中, 也包含 3 个八配位的 $\text{Ca}(1)/\text{Ca}(2)/\text{Ca}(3)$ 格位, 1 个十配位的 $\text{Sr}(1)$ 和 2 个九配位的 $\text{Sr}(2)/\text{Sr}(3)$ 格位。从对称性来看, 掺杂离子 Ce^{3+} 和 Li^+ 优先占据对称性高的格位, 形成八配位的 $\text{Ce}(1)\text{O}8/\text{Ce}(2)\text{O}8/\text{Ce}(3)\text{O}8$ 和 $\text{Li}(1)\text{O}8/\text{Li}(2)\text{O}8/\text{Li}(3)\text{O}8$, 产生缺陷 Ce_{Ca} 和 Li_{Ca} 。从空间效应来看, 掺杂离子与被取代离子的半径大小相差不得超过 30%, 计算公式如下^[28]:

$$D_r = \frac{R_{m,\text{CN}} - R_{d,\text{CN}}}{R_{m,\text{CN}}} \times 100\% \quad (5)$$

表 2 基质阳离子与掺杂离子的半径偏差百分比^[29-30]

Table 2 Ionic radii difference percentage (D_r) between matrix cations and dopants^[29-30]

Ion	Coordination number (CN)	Radius / nm	$D_r / \%$	
			$\text{Ca}(1)1.12(\text{CN}=8)$ $\text{Ca}(2)1.12(\text{CN}=8)$ $\text{Ca}(3)1.12(\text{CN}=8)$	$\text{Sr}(1)1.36(\text{CN}=10)$ $\text{Sr}(2)1.31(\text{CN}=9)$ $\text{Sr}(3)1.31(\text{CN}=9)$
Ce^{3+}	8	0.114 3	8.56	—
	9	0.119 6	—	8.70
	10	0.125	—	8.09
Li^+	8	0.092	26.4	—
	9	—	—	29.77*
	10	—	—	32.35*

* Crystal radius of Li^+ ions lacking 9, 10 coordination is replaced by 8 coordination radius.

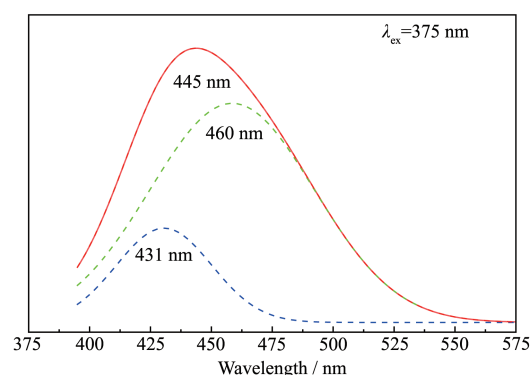


图 5 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 荧光粉发射光谱高斯拟合图

Fig.5 Gaussian fitting results of emission spectrum of $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ phosphor

其中 D_r 是半径的百分比差异; $R_{m,\text{CN}}$ 是基质阳离子的半径; $R_{d,\text{CN}}$ 是掺杂离子的半径; CN 是配位数。表 2 列举了 Ce^{3+} 、 Li^+ 各种取代情况的离子半径偏差百分比。可见, Ce^{3+} 离子和 Li^+ 离子同时占据 $\text{CaO}8$ 格位的可能性最大。

但是, Ce^{3+} 离子的发射峰与配位环境之间的对应关系具有一定的经验公式, 可以通过 Van Uitert 报道的公式^[31]来计算。

$$E = Q[1 - (V/4)^{1/V} \times 10^{-nE'_a/80}] \quad (6)$$

其中 E 表示 Ce^{3+} 的发射峰位置 (cm^{-1}), Q 表示 Ce^{3+} 的 d 波段在能量中的位置, V 表示 Ce^{3+} 离子的化合价 ($V=3$), n 表示 Ce^{3+} 离子的配位数 ($n=10, 9, 8$), E'_a 表示形成 Ce^{3+} 离子的 Ce 原子的电子亲和能 (eV), E'_a 取决于阴离子配合物的类型, r 表示被 Ce^{3+} 取代的基质中的阳离子半径。在 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 荧光粉中, Q 、 V 、 E'_a 和 r 的值是一定的, E 的值仅取决于 n , 因此, 配位数越大, 波长将越小。

我们对报道的 Ca_2SiO_4 、 Sr_2SiO_4 及其固溶体中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 离子的配位环境进行了总结,如表1所示。在 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 晶体中只存在 $\text{Ca}(1)\text{O}7$ 和 $\text{Ca}(2)\text{O}8$,而 $\alpha'_\text{H}\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 中只存在 $\text{CaO}9$ 和 $\text{CaO}10$, $\alpha'_\text{H}\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 中只存在 $\text{SrO}9$ 和 $\text{SrO}10$ 。关于 $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4$ 结构的变化规律,夏志国等报道在较低 Sr^{2+} 含量下($y < 0.18$),固溶体 $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4$ 保持 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 晶型, Sr^{2+} 离子占据较小的 $\text{Ca}(1)\text{O}7$,形成 $\text{Sr}(1)\text{O}7$;当 $y \geq 0.18$ 时, $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4$ 保持 $\alpha'_\text{H}\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 晶型,在 $\text{Ca}_{1.65}\text{Sr}_{0.35}\text{SiO}_4$ 中存在 1 个 $\text{Ca}/\text{SrO}7$ 、4 个 $\text{Ca}/\text{SrO}8$ 、1 个 $\text{Ca}/\text{SrO}9$ ^[14]。吴明梅报道在 CaSrSiO_4 中,存在 6 种阳离子格位,分别是 $\text{Ca}(1)\text{O}7$ 、 $\text{Ca}(2)\text{O}8$ 、 $\text{Ca}(3)\text{O}8$ 、 $\text{Sr}(1)\text{O}10$ 、 $\text{Sr}(2)\text{O}9$ 和 $\text{Sr}(3)\text{O}9$ ^[17]。由此可见,随着 Sr^{2+} 含量的增加, $\text{CaO}7$ 逐渐减少,直至最终消失,而 $\text{SrO}9/\text{SrO}10$ 逐渐增加。 Sr^{2+} 离子半径大于 Ca^{2+} ,所以, Sr^{2+} 趋向高配位,晶体结构如图6所示。根据 Ce^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_{1.65}\text{Sr}_{0.35}\text{SiO}_4$ 趋向占据对称性高、空穴大的 $\text{CaO}8$,我们推断在 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 中, Ce^{3+} 取代对称性高、空穴大的 $\text{SrO}10$ 形成 $\text{CeO}10$, Li^+ 则取代对称性高、相对小的 $\text{CaO}8$ 形成 $\text{LiO}8$,也可占据 $\text{Sr}(2)\text{O}9/\text{Sr}(3)\text{O}9$ 形成 $\text{Li}(2)\text{O}9/\text{Li}(3)\text{O}9$ 。随着 Sr 的增加, $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4$ ($y=0\sim 2.0$) 的 Ce^{3+} 发光中心经历了一个由 $\text{CeO}8$ 逐渐变成 $\text{CeO}8+\text{CeO}10$,最后全部变成 $\text{CeO}10$ 的过程。当 Ce^{3+} 发光中心由 $\text{CeO}8$ 转变为 $\text{CeO}8+\text{CeO}10$,由于 Sr^{2+} 含量在 $0\sim 0.25$ 范围基质晶格发生的相变所致, Ce^{3+} 的 2 种发光中心具有竞争作用,体现在发光颜色上有明显的红移;当 Ce^{3+} 发光中心由 $\text{CeO}8+\text{CeO}10$ 转变为 $\text{CeO}10$,发光中心阳离子配位

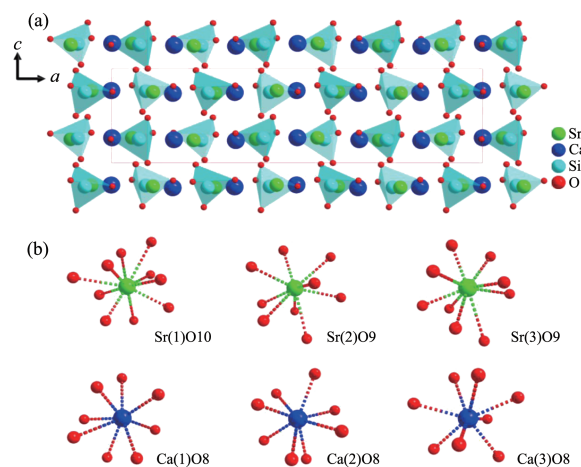


图6 (a) CaSrSiO_4 晶胞结构示意图; (b) CaSrSiO_4 中 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的配位环境

Fig.6 (a) Structural view of unit cell of CaSrSiO_4 ; (b) Coordination environments of Ca^{2+} and Sr^{2+} in CaSrSiO_4

数增大,根据公式(6)可知,阳离子配位数越大,发射波长越小,故可观察到发光颜色的蓝移。因此, $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{SiO}_4$ 发射波长最长(454 nm), $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 的发射波长最短(424 nm)。

为进一步验证我们的推论,我们比较了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ 单取代 Ca^{2+} ($\text{C}_{1.1-0.1}\text{S}_{0.9}\text{SO}:\text{CeLi}$)、单取代 Sr^{2+} ($\text{C}_{1.1}\text{S}_{0.9-0.1}\text{SO}:\text{CeLi}$) 和双取代 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 格位 ($\text{C}_{1.1-0.05}\text{S}_{0.9-0.05}\text{SO}:\text{CeLi}$) 的发光情况。图7表明,单取代 Sr^{2+} 和双取代 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 格位的发光效率几乎相等,而单取代 Ca^{2+} 的相对发光强度只有 72.7%,这充分说明了在 $\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ 共掺杂 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 中 Ce^{3+} 选择占据 $\text{SrO}10$ 形成 $\text{CeO}10$,而 Li^+ 既可占据 $\text{CaO}8$ 形成 $\text{LiO}8$,也可占据 $\text{Sr}(2)\text{O}9/\text{Sr}(3)\text{O}9$ 形成 $\text{Li}(1)\text{O}9/\text{Li}(3)\text{O}9$,但 $\text{LiO}8$ 取代的发光效果更符合表2的计算结果。

表3列举了 $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4$ 中 SiO_4 多面体的原子距

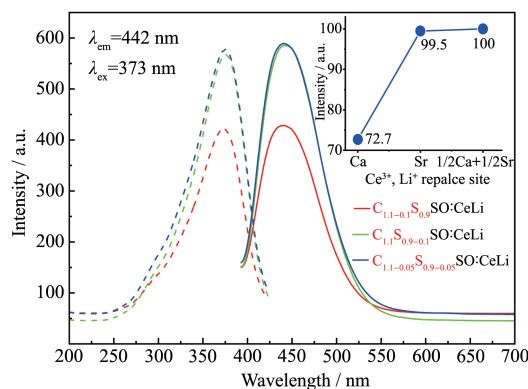


图7 $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ 荧光粉发光强度的格位取代效应

Fig.7 Site-effect on luminescent intensity of $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ phosphor

离。随着 y 值的增加,平均键长呈现非线性的变化,若不考虑 Ca_2SiO_4 (Ca_2SiO_4 存在 $\beta \rightarrow \alpha'$ 的相变)的 Si-O 平均键长, $y=1.0$ 时,固溶体的 Si-O 平均键长最短。不同 y 值的平均键长与固溶体中光致发光强度的变化趋势相反,多种阳离子的无序占据使晶格扰动增强。多面体的畸变度(D)可用下面的公式来进行计算,以此来评估多面体的对称性^[32]:

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}} \quad (7)$$

其中 l_i 代表中心原子和配位原子之间的键长, l_{av} 表示平均键长。如表3所示, $y=1.0$ (CaSrSiO_4) 时, SiO_4 四面体畸变度相对于 $y=0$ 和 $y=2.0$ 时明显增加,意味着纯 Ca_2SiO_4 或 Sr_2SiO_4 晶体中 SiO_4 四面体结构的对称性比固溶体的高。研究表明,多面体的畸变度越大(即

表3 $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4$ 中 SiO_4 多面体的键长和畸变度
Table 3 Bond length and distortion of SiO_4 polyhedron in $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{SiO}_4$

	y=0	y=0.5	y=1	y=1.5	y=2
$d(\text{Si-O}) / \text{nm}$	0.151 50	0.165 93	0.166 78	0.163 89	0.162 63
	0.151 88	0.168 08	0.164 39	0.164 00	0.162 14
	0.153 84	0.169 68	0.161 05	0.165 74	0.162 73
	0.153 47	0.162 37	0.158 79	0.163 18	0.165 53
Average / nm	0.152 67	0.166 52	0.162 75	0.164 20	0.163 26
D	0.006 336	0.014 203	0.017 404	0.004 674	0.006 967

多面体结构对称性低), 荧光粉的发光强度越强^[22]。因此, 固溶体中检测到的发光比端点化合物要强, 且 $y=0.9$ 时达到最大, 即 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 的发射强度最大。基于以上多面体的畸变度影响荧光粉发光强度的结论, 我们推测 $\text{CS}_{0.85}\text{SO}:\text{CeLi}$ 的畸变度最大。关于正硅酸盐固溶体的发光, Zhao 等基于基质晶胞结构, 研究固溶体形式精细调控 $\text{Sr}_{1.992-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4:0.008\text{Eu}^{2+}$ 的发光性质^[33], Ram 等基于结构刚性讨论最优价键与发光性质的关系, 研究了 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性质^[34], 夏志国等研究了 T 相 $(\text{Ba}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 硅酸盐荧光粉的发光性能, 建立了无序结构价键的最优连接与发光强度的关系^[35]。本文实验结果与上述文献报道的非常相似。

3 结 论

通过高温固相法合成了一系列的 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Sr}_{y-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ 蓝色固溶体荧光粉。当组分从端点化合物 Ca_2SiO_4 逐渐变为 $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{SiO}_4$, 光谱发生红移, 激发波长从 371 nm 移至 381 nm, 发射波长从 441 nm 移至 454 nm, $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{SiO}_4$ 的 Stokes 位移达到最大值 73 nm; 组分继续渐变成 Sr_2SiO_4 , 光谱发生蓝移, 激发波长从 381 nm 移至 365 nm, 发射波长从 454 nm 移至 424 nm。这是 Ce^{3+} 离子 5d 能级在晶体场中发生了质心位移和固溶体晶场强度变化产生的综合效应。 $\text{Ca}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{SiO}_4$ 为光谱红移端点化合物, Sr_2SiO_4 为光谱蓝移端点化合物。在 $y=0.25\sim 2.0$ 的范围, 可实现荧光粉 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Sr}_{y-x}\text{SiO}_4:x\text{Ce}^{3+}, x\text{Li}^+$ 光谱的连续调控。

按优化条件制备的固溶体荧光粉 $\text{Ca}_{1.05}\text{Sr}_{0.85}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ 内量子效率达 91.18%, 发射强度在 200 °C 时为室温时的 98.70%。 $\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^+$ 共掺杂 $\text{Ca}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4$ 时, Ce^{3+} 选择取代 $\text{SrO}10$ 格位, Li^+ 取代 $\text{CaO}8$ 格位。荧光粉 $\text{Ca}_{1.05}\text{Sr}_{0.85}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$ 的掺杂离子浓度效应和格位取代规律, 为研究新型高效发光材料提供了一种新的思路。

参考文献:

- [1] Li G G, Tian Y, Zhao Y, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, **47**(1): 8688-8713
- [2] Olle M, Virsile A. *Agric. Food Sci.*, **2013**, **22**(2):223-234
- [3] Kula M, Rys M, Skoczowski A. *Eng. Life Sci.*, **2014**, **14**(6):651-657
- [4] Kang W H, Park J S, Park K S, et al. *Hortic. Environ. Biotechnol.*, **2016**, **57**(6):573-579
- [5] Sabzalilian M R, Heydarizadeh P, Zahedi M, et al. *Agron. Sustain. Dev.*, **2014**, **34**(4):879-886
- [6] Li K, Lian H Z, Van-Deun R, et al. *Dyes Pigm.*, **2019**, **162**: 214-221
- [7] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. *Solid State Commun.*, **2005**, **133**(3):187-190
- [8] Lv W Z, Jiao M M, Zhao Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, **53**(20): 11007-11014
- [9] YANG Zhi-Ping(杨志平), SONG Yan-Chun(宋延春), ZHAO Qing(赵青), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), **2012**, **40**(9):1346-1350
- [10] YANG Zhi-Ping(杨志平), LIU Yu-Feng(刘玉峰), LI Xue-Qing(李雪清). *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报), **2006**, **27**(4):629-632
- [11] YOU Pan-Li(游潘丽). *Materials Reports*(材料导报), **2015**, **29**(S2):306-309
- [12] JIANG Jian-Qing(江建青), YANG Feng-Li(杨凤丽), HOU De-Jian(侯得健), et al. *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报), **2016**, **37**(11):1332-1338
- [13] SONG Jin-Zhuang(宋金壮), LIU Wei(刘伟), LI Hao(李灏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(6): 1160-1164
- [14] Chen M Y, Xia Z G, Molokeev M S, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**, **54**(23):11369-11376
- [15] Xia Z G, Miao S H, Chen M Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**, **54**(16):7684-7691
- [16] Li K, Shang M M, Lian H Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**, **54**(16):7992-8002
- [17] Khan W U, Zhou L, Liang Q Y, et al. *J. Mater. Chem. C*,

- 2018,6**(28):7612-7618
- [18]Yang Y R, Lin Y T, Han Y, et al. *J. Rare Earths*, **2018,36** (11):1150-1156
- [19]Remy C, Andrault D. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997,80**(4):851-860
- [20]Nettleship I, Slavick K G, Kim Y J, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992,75**(9):2400-2406
- [21]Dorenbos P. *Phys. Rev. B*, **2001,64**(12):125117
- [22]Li Y, Liu W J, Wang X C, et al. *Dalton Trans.*, **2015,44**:1-8
- [23]Chiu Y H, Liu W R, Chang C K, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010,20**(9):1755-1758
- [24]Liu W R, Huang C H, Wu C P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011,21**(19):6869-6874
- [25]Shang M M, Li G G, Geng D L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012,116**(18):10222-10231
- [26]Liu W R, Huang C H, Yeh C W, et al. *Inorg. Chem.*, **2012,51** (18):9636-9641
- [27]Ueda J, Dorenbos P, Bos A J J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015,119**(44):25003-25008
- [28]Sun L L, Devakumar B, Liang J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2019,785**:312-319
- [29]Shannon R D. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1976,A32**(1/2):751-767
- [30]Jia Y Q. *J. Solid State Chem.*, **1991,95**(1):184-187
- [31]Zhang X T, An Z C, Dong R J, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019,7**(12):10724-10733
- [32]Zhang J, Zhang T T, Qiu Z X, et al. *Inorg. Chem.*, **2018,57** (19):12354-12363
- [33]Yang L X, Wang J S, Zhu D H, et al. *Opt. Mater.*, **2018,75**:887-892
- [34]Denault K A, Brgoch J, Gaultois M W, et al. *Chem. Mater.*, **2014,26**(7):2275-2282
- [35]He L Z, Song Z, Jia X H, et al. *Inorg. Chem.*, **2018,57**(7):4146-4154