

# $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 中 $\text{Ce}^{3+}$ 的发光性质\*

黄立辉<sup>1</sup> 刘行仁<sup>1,2</sup> 王晓君<sup>1</sup> 郑著宏<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院长春物理研究所 长春 130021)

<sup>2</sup>(中国科学院激发态物理开放研究实验室 长春 130021)

## 摘 要

本文合成了掺  $\text{Ce}^{3+}$  的  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 荧光粉, 这两种荧光粉在 UV 光激发下发射出较强的蓝紫色光, 报道了它们室温下的激发光谱和发射光谱以及 77K 低温下的荧光光谱. 阐述了在这两种焦硅酸盐体系中,  $\text{Ce}^{3+}$  均形成两个发光中心, 且随 Sr, Ba 顺序, 荧光体发射峰稍稍向短波移动.

关键词  $\text{Ce}^{3+}$  离子, 荧光光谱, 焦硅酸盐, 发光中心

分类号 TQ 567

## 1 引言

$\text{Ce}^{3+}$  具有  $4f^1$  的电子组态, 基态由  $^2F_{5/2}$  和  $^2F_{7/2}$  二重态组成, 两能级的能量间距约为  $2000\text{cm}^{-1}$ . 通常,  $\text{Ce}^{3+}$  的  $4f^1$  电子可以激发到能量较低的  $5d$  态, 激发到  $5d$  态的电子跃迁到  $^2F_J$  能级基态时, 产生了  $\text{Ce}^{3+}$  的发光, 其发射光谱呈现宽谱带.  $5d$  电子受晶场环境的影响十分明显, 因此随着基质的不同, 发射峰的位置发生显著的变化, 能从紫外一直到可见区.  $\text{Ce}^{3+}$  具有良好的发光特性, 并且能有效敏化其它离子的发光, 它被广泛研究应用于各种发光材料中.

众所周知, 商用牌号为 P16、组成为  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}$  的阴极射线发光材料, 被用作飞点扫描荧光粉, 而发光效率很高的  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  被用于复印灯中<sup>[1]</sup>. Blasse 和 Bril<sup>[2]</sup> 及 Laud<sup>[3]</sup> 等人研究了  $\text{Ce}^{3+}$  激活的  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{AlSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  等荧光粉的发光特性. 而组成为  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  是另一类硅酸盐. 该焦硅酸盐晶体中阴、阳离子大部分以强共价性离子键相结合, 具有较高的化学稳定性和热稳定性, 是一类性能优良的发光材料基质.  $\text{Eu}^{2+}$  激活的  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 是效率高的蓝色荧光粉, 其发光性质已被研究<sup>[4]</sup>. 在这体系中, 当  $M$  为 Ca 时,  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  属单斜晶系.  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  中  $\text{Ce}^{3+}$  的发光性质已被我们研究<sup>[5]</sup>. 而当  $M$  为 Sr 或 Ba 时,  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  属正交晶系, 为无色透明体<sup>[2]</sup>. 人们需要进一步了解  $\text{Ce}^{3+}$  在  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的发光行为.

本文合成了  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 荧光粉, 测试了它们的晶体结构以及室温和 77K 低温下的光谱, 并对  $\text{Ce}^{3+}$  的发光性质进行了研究.

\* 1998-06-08 收到初稿, 1998-07-03 收到修改稿; 通讯联系人: 刘行仁

本工作得到国家科委 863 项目 (715-003-0060) 资助

## 2 实验

$M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 荧光粉采用高温固相反应法合成. 按化学计量比称取适量的  $\text{SrCO}_3(\text{AR})$  或  $\text{BaCO}_3(\text{AR})$ 、 $\text{MgO}(\text{AR})$ 、 $\text{SiO}_2(\text{GR})$ 、 $\text{CeO}_2(99.99\%)$  及  $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{AR})$  作电荷补偿,  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{AR})$  作助熔剂, 磨均后在弱还原性气氛中, 于  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$  灼烧  $1\sim 3\text{h}$ , 高温取出, 冷却至室温, 即得  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 样品, 其体色均为白色.

由 D/max-rA 型 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构. 样品主要为正交的  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  和  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ , 也含有少量的  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  和  $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  杂相. 用日立 MPF-4 型荧光分光光度计记录样品在室温下的激发光谱和发射光谱. 采用 UV-24 型  $\text{N}_2$  分子脉冲激光器的  $337.1\text{nm}$  激光激发样品, 激光为  $4\text{mm}\times 7\text{mm}$  矩形光斑. 由液氮冷却样品至  $77\text{K}$ . 采用 SPEX-1404 型双光栅光谱仪, RCAC31034 光电倍增管及 4400Boxcar 取样积分器检测  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 样品的荧光发射光谱.

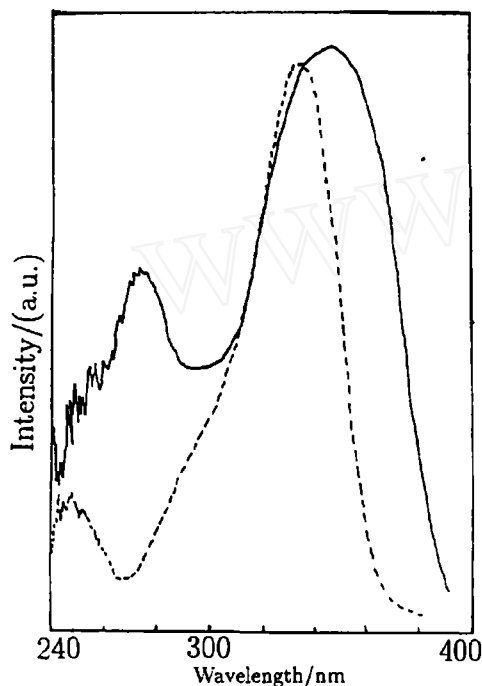


图 1  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  (实线) 和  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  (虚线) 的室温激发光谱

Fig. 1 Excitation spectra of  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  (—) and  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  (- -) at RT,  $\lambda_{\text{em}}=420\text{nm}$

## 3 结果和讨论

在 UV 光激发下,  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 样品均发射蓝紫色光. 图 1 给出  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  (实线) 及  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  (虚线) 两个样品在室温下,  $420\text{nm}$  发射监测到的激发光谱. 从图 1 中两曲线可看出, 这两种样品的激发谱都是由二个激发带组成. 对  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  来说, 其激发峰分别位于  $274\text{nm}$  和  $345\text{nm}$  处, 后者为主峰, 且激发带强而宽. 它们是  $\text{Ce}^{3+}$  的两个  $5d$  子能级. 而  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  中  $\text{Ce}^{3+}$  的激发峰位于  $248\text{nm}$  和  $333\text{nm}$  (主峰) (见图 1 中虚线), 两峰位置比  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  中  $\text{Ce}^{3+}$  的均向短波方向移动了十几个纳米.

图 2 给出了  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 样品在室温下采用  $320\text{nm}$  紫外光激发下的发射光谱. 由图 2 中两曲线可明显看出, 两种样品的发射光谱存在一定差异. 对  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  样品来说, 发射光谱 (实线) 主峰位于  $410\text{nm}$ , 显然在  $446\text{nm}$  附近还存在一个弱峰, 它们的能量差大约为  $1969\text{cm}^{-1}$ . 这两个发射峰来源于  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  和

$5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  基态能级跃迁的结果. 而在  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  中  $\text{Ce}^{3+}$  的发射峰位于 408nm(虚线). 在  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 体系中随 Sr, Ba 顺序, 离子半径增大, 电负性减小,  $\text{Ce}^{3+}$  发射光谱向短波方向移动, 发光强度减弱. 这一结果和在  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 体系中  $\text{Eu}^{2+}$  的光谱变化是一致的 [2].

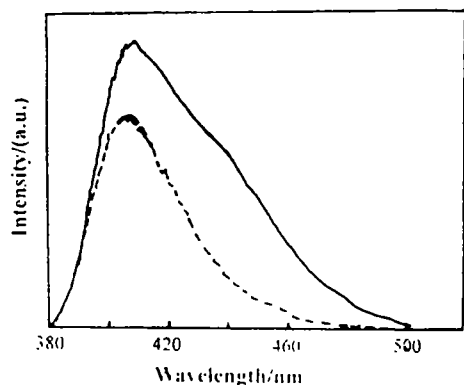


图 2  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$ (实线) 和  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$ (虚线) 的发射光谱  
Fig. 2 Emission spectra of  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  (—) and  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  (- - -) at RT,  $\lambda_{\text{ex}}=320\text{nm}$

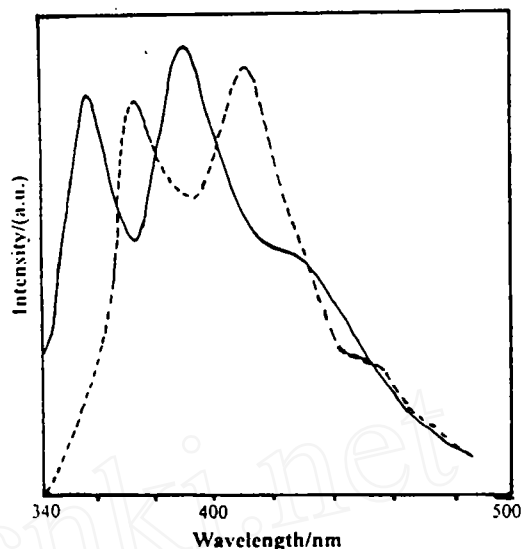


图 3  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$ (实线) 和  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$ (虚线) 的荧光光谱  
Fig. 3 Fluorescence spectra of  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  (—) and  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  (- - -) at 77K,  $\lambda_{\text{ex}}=337.1\text{nm}$  laser

$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  样品 77K 低温下 337.1nm 激光激发下的荧光光谱表示在图 3 中, 和室温下的发射光谱(见图 2) 相比, 存在显著差异.  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  的荧光光谱(实线) 由三个发射带组成, 发射峰分别位于 355nm( $\lambda_1$ ), 389nm( $\lambda_2$ ) 和 422nm( $\lambda_3$ ). 而 389nm 发射峰与 422nm 发射峰能量差  $\Delta E = 1/\lambda_2 - 1/\lambda_3 = 2010\text{cm}^{-1}$ , 与  $\text{Ce}^{3+}$  的基态两能级  ${}^2F_{7/2}$  与  ${}^2F_{5/2}$  的理论能量差  $2000\text{cm}^{-1}$  符合很好, 它们是  $\text{Ce}^{3+}$  的一个发光中心. 显然, 355nm( $\lambda_1$ ) 发射带是  $\text{Ce}^{3+}$  另一个发光中心, 它是  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  能级跃迁发射. 而  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  能级跃迁弱的发射在光谱中没有显露出来, 这是因为它与另一个  $\text{Ce}^{3+}$  发光中心的 389nm 强发射带发生交叠. 图 3 中, 低温下  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  的荧光光谱和前述的  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$  样品的情况类似, 也由三个发射带组成, 其发射峰分别位于 373、411nm 和 448nm. 同样地, 411nm 发射峰与 448nm 发射峰的能量差  $\Delta E = 2010\text{cm}^{-1}$ , 也与  $\text{Ce}^{3+}$  的基态两能级  ${}^2F_{7/2}$  与  ${}^2F_{5/2}$  的理论能量差  $2000\text{cm}^{-1}$  符合很好, 它们归属于  $\text{Ce}^{3+}$  离子的  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  和  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  基态能级跃迁结果, 这是一个  $\text{Ce}^{3+}$  发射中心. 而 373nm 发射峰的发射带是另一个  $\text{Ce}^{3+}$  发射中心. 这些结果指明, 在  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 体系中,  $\text{Ce}^{3+}$  均形成两个发光中心.

## 4 结论

在  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 焦硅酸盐体系中, 在 UV 光激发下, 发射出较强的蓝紫光,  $\text{Ce}^{3+}$  离子可以取代基质中  $\text{Sr}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  离子, 分别形成两个性质上有差异的  $\text{Ce}^{3+}$  发光中心. 在该体系中, 随 Sr, Ba 顺序, 阳离子半径增大, 荧光体发射峰稍稍向短波方向移动. 同时, 发光强度减弱.

## 参 考 文 献

- 1 Tuan A D, Anthony F K, Charles F C. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137** (12): 3966-3969
- 2 Blasse G, Bril A. *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**: 5139-5145
- 3 Land K R, Gibbon E F, Tien T Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118**: 918-923
- 4 Thomas L B. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **15**: 733-738
- 5 黄立辉, 王晓君, 张 晓等.  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  中  $\text{Ce}^{3+}$  的光谱性质. 第八届全国发光学术会议, 南昌: 1998. 10

## Luminescence Properties of $\text{Ce}^{3+}$ Doped $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) Pyrosilicates

HUANG Li-Hui<sup>1</sup> LIU Xing-Ren<sup>1,2</sup> WANG Xiao-Jun<sup>1</sup> ZHENG Zhu-Hong<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences Changchun 130021 China)

<sup>2</sup>(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences Changchun 130021 China)

### Abstract

The spectral properties of  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) pyrosilicates at 298K and 77K were studied. Under UV light excitation,  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) pyrosilicates phosphors emit efficient bluish violet light. In the  $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) system the emission spectra of  $\text{Ce}^{3+}$  ions consist of the emission bands of the transitions from the  $\text{Ce}^{3+} 5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  and  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  levels,  $\text{Ce}^{3+}$  ions can substitute for  $\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$  ions, and then form two different emission centers, respectively. According to the order from  $\text{Sr}^{2+}$  to  $\text{Ba}^{2+}$  ion, with ionic radius increases, the spectrum of this phosphor slightly shifts to short wavelength and the emission intensity decreases.

**Key words**  $\text{Ce}^{3+}$  ion, fluorescence spectrum, pyrosilicate, emission center