

$M_3MgSi_2O_8$ ($M=Sr, Ba$) 中 Ce^{3+} 的发光性质*

黄立辉¹ 刘行仁^{1,2} 王晓君¹ 郑著宏¹

¹(中国科学院长春物理研究所 长春 130021)

²(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 Ce^{3+} 的 $M_3MgSi_2O_8$ ($M=Sr, Ba$) 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, 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 Ce^{3+} 离子, 荧光光谱, 焦硅酸盐, 发光中心

分类号 TQ 567

1 引言

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 2000cm^{-1} . 通常, 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 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. 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 $Ca_2MgSi_2O_7:Ce$ 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 $BaMg_2Si_2O_7:Eu^{2+}$ 被用于复印灯中^[1]. Blasse 和 Brill^[2] 及 Laud^[3] 等人研究了 Ce^{3+} 激活的 $Ca_2MgSi_2O_7$ 、 $Ca_2AlSi_2O_7$ 、 $CaAl_2Si_2O_8$ 等荧光粉的发光特性. 而组成为 $M_3MgSi_2O_8$ 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. Eu^{2+} 激活的 $M_3MgSi_2O_8$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 是效率高的蓝色荧光粉, 其发光性质已被研究^[4]. 在这体系中, 当 M 为 Ca 时, $Ca_3MgSi_2O_8$ 属单斜晶系. $Ca_3MgSi_2O_8$ 中 Ce^{3+} 的发光性质已被我们研究^[5]. 而当 M 为 Sr 或 Ba 时, $M_3MgSi_2O_8$ 属正交晶系, 为无色透明体^[2]. 人们需要进一步了解 Ce^{3+} 在 $M_3MgSi_2O_8$ ($M=Sr, Ba$) 的发光行为.

本文合成了 $M_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ ($M=Sr, Ba$) 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 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 N_2 分子脉冲激光器的 337.1nm 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 77K . 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.

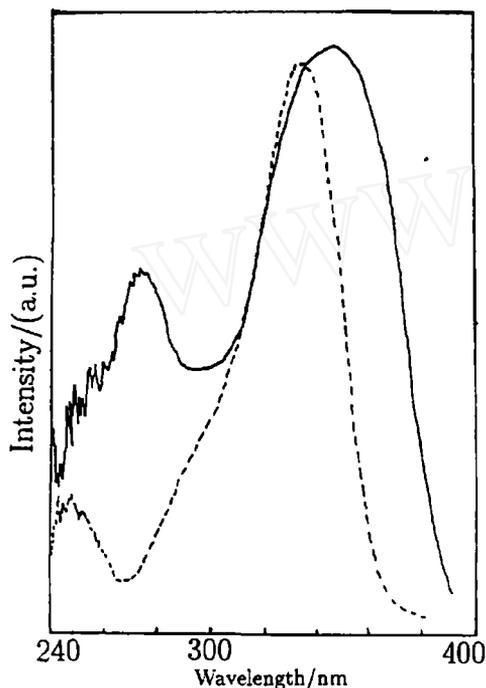


图 1 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$ (实线) 和 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Ce}^{3+}$ (虚线) 的室温激发光谱

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, 420nm 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 274nm 和 345nm 处, 后者为主峰, 且激发带强而宽. 它们是 Ce^{3+} 的两个 $5d$ 子能级. 而 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 中 Ce^{3+} 的激发峰位于 248nm 和 333nm (主峰) (见图 1 中虚线), 两峰位置比 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 中 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 320nm 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 410nm , 显然在 446nm 附近还存在一个弱峰, 它们的能量差大约为 1969cm^{-1} . 这两个发射峰来源于 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 $Ba_3MgSi_2O_8$ 中 Ce^{3+} 的发射峰位于 408nm(虚线). 在 $M_3MgSi_2O_8$ ($M=Sr, Ba$) 体系中随 Sr, Ba 顺序, 离子半径增大, 电负性减小, 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 $M_3MgSi_2O_8$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 体系中 Eu^{2+} 的光谱变化是一致的 [2].

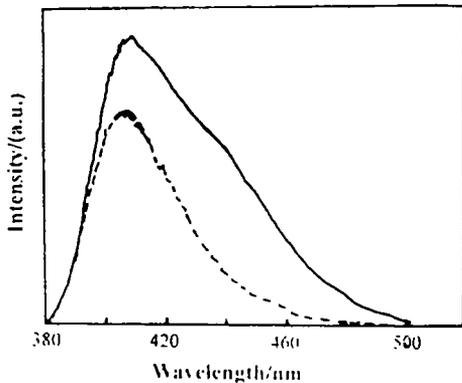


图 2 $Sr_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ (实线) 和 $Ba_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ (虚线) 的发射光谱
Fig. 2 Emission spectra of $Sr_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ (—) and $Ba_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ (- - -) at RT, $\lambda_{ex}=320nm$

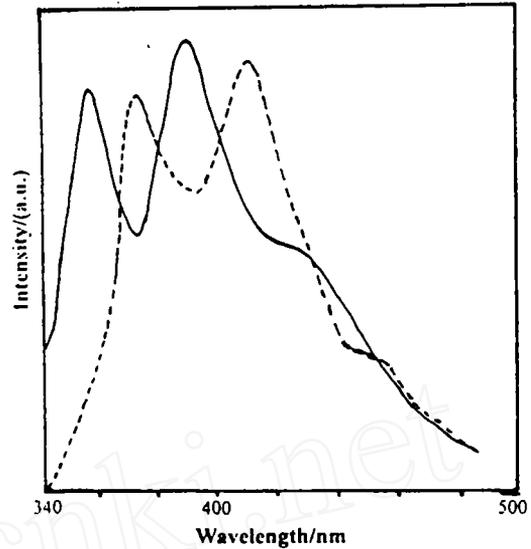


图 3 $Sr_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ (实线) 和 $Ba_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ (虚线) 的荧光光谱
Fig. 3 Fluorescence spectra of $Sr_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ (—) and $Ba_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ (- - -) at 77K, $\lambda_{ex}=337.1nm$ laser

$Sr_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ 和 $Ba_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ 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. $Sr_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ 的荧光光谱(实线) 由三个发射带组成, 发射峰分别位于 355nm(λ_1), 389nm(λ_2) 和 422nm(λ_3). 而 389nm 发射峰与 422nm 发射峰能量差 $\Delta E = 1/\lambda_2 - 1/\lambda_3 = 2010cm^{-1}$, 与 Ce^{3+} 的基态两能级 ${}^2F_{7/2}$ 与 ${}^2F_{5/2}$ 的理论能量差 $2000cm^{-1}$ 符合很好, 它们是 Ce^{3+} 的一个发光中心. 显然, 355nm(λ_1) 发射带是 Ce^{3+} 另一个发光中心, 它是 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 Ce^{3+} 发光中心的 389nm 强发射带发生交叠. 图 3 中, 低温下 $Ba_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ 的荧光光谱和前述的 $Sr_3MgSi_2O_8:Ce^{3+}$ 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 $\Delta E = 2010cm^{-1}$, 也与 Ce^{3+} 的基态两能级 ${}^2F_{7/2}$ 与 ${}^2F_{5/2}$ 的理论能量差 $2000cm^{-1}$ 符合很好, 它们归属于 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 Ce^{3+} 发射中心. 而 373nm 发射峰的发射带是另一个 Ce^{3+} 发射中心. 这些结果指明, 在 $M_3MgSi_2O_8$ ($M=Sr, Ba$) 体系中, 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, Ce^{3+} 离子可以取代基质中 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} 离子, 分别形成两个性质上有差异的 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 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 Ce^{3+} Doped $M_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ($M=\text{Sr}, \text{Ba}$) Pyrosilicates

HUANG Li-Hui¹ LIU Xing-Ren^{1,2} WANG Xiao-Jun¹ ZHENG Zhu-Hong¹

¹(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences Changchun 130021 China)

²(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences Changchun 130021 China)

Abstract

The spectral properties of 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, 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 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, Ce^{3+} ions can substitute for Sr^{2+} or Ba^{2+} ions, and then form two different emission centers, respectively. According to the order from Sr^{2+} to Ba^{2+} ion, with ionic radius increases, the spectrum of this phosphor slightly shifts to short wavelength and the emission intensity decreases.

Key words Ce^{3+} ion, fluorescence spectrum, pyrosilicate, emission center