第 48 卷第 2 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 2
2020 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190461

Ca^{2+}、Mg^{2+}固溶 Ba_2SiO_4:Eu^{2+}荧光增强机理

高明远[1]，罗　岚[1,2]，汪　雨[1]，郭　锐[1]

(1. 南昌大学材料科学与工程学院，南昌 330031；2. 南昌大学江西省轻质高强结构材料重点实验室，南昌 330031)

摘　要：采用高温固相法在还原气氛得到$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Me=Ca, Mg)荧光粉。采用 X 射线衍射仪、场发射扫描电镜、元素分析仪、荧光光谱仪对样品进行分析，结果表明：Ca^{2+}、Mg^{2+}在 Ba_2SiO_4 相的固溶度分别为 10%(摩尔分数，下同)和 30%，其对应荧光粉比 Ba_2SiO_4:Eu 在紫外激发绿色荧光亮度有明显提高(365 nm 激发下亮度为 Ba_2SiO_4:Eu 的 110%、140%，254 nm 激发下则为 105%、125%)。$(Ba_{1-x}Ca_x)_{1.95}SiO_4$ ($0.1<x\leqslant0.3$)为 T 相而非 Ba_2SiO_4 相，故离子半径与 Ba^{2+}更接近的 Ca^{2+}反而比 Mg^{2+}在 Ba_2SiO_4 相的固溶度更低；Ca^{2+}、Mg^{2+}在 Ba_2SiO_4 中固溶，使得晶格参数略微减小，且 *b* 比 *c* 减小更快，即 Ca^{2+}、Mg^{2+}更倾向取代 9 配位 Ba^{2+}(II)而非 10 配位 Ba^{2+}(I)；固溶有利于粉末结晶状况提高(衍射峰增强、半峰宽变窄)。Eu^{2+}(I)比 Eu^{2+}(II)对绿光贡献更大，Ca^{2+}、Mg^{2+}可促进 Eu^{2+}(I)/Eu^{2+}(II)比值提高。Eu4*d* 高分辨光电子谱表明，Ca^{2+}、Mg^{2+}对 Eu 离子的价态无明显影响。由此可见，Ca^{2+}、Mg^{2+}固溶可提高 Ba_2SiO_4 相粉末结晶程度、促进 Eu^{2+}进入发光效率更高 Ba^{2+}(I)位置，同时不影响 Eu^{2+}的价态稳定性，是固溶提升 Ba_2SiO_4:Eu 荧光粉发光性能原因所在。

关键词：碱土离子；硫酸钡；晶体结构；固溶取代；离子价态；荧光增强；荧光粉
中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0204–07
网络出版时间：2019–12–12

Enhanced Photoluminescence of Ba_2SiO_4:Eu^{2+} Phosphor by Ca^{2+} or Mg^{2+} Substitution

GAO Mingyuan[1], *LUO Lan*[1,2], *WANG Yu*[1], *GUO Rui*[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;
2. Key Laboratory of Lightweight and High Strength Structural Materials of Jiangxi Province, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: $(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Me=Ca, Mg) phosphor was synthesized in a reducing atmosphere by a high-temperature solid-phase method. Ca^{2+} and Mg^{2+}solubilities in Ba_2SiO_4-phase should be 10% (mole fraction, the same below) and 30%, and the solid solution induces an increase in green fluorescence brightness under ultraviolet excitation. The intensity of $(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu and $(Ba_{0.7}Mg_{0.3})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu phosphors is 110% and 140% greater than that of Ba_2SiO_4:Eu under 365 nm, and 105% and 125% greater than that of Ba_2SiO_4:Eu under 254 nm. Based on the analysis by X-ray diffraction, $(Ba_{1-x}Ca_x)_{1.95}SiO_4$ ($0.1<x\leqslant0.3$) is T-phase but not Ba_2SiO_4-phase. Ca^{2+}or Mg^{2+} substitution does not decrease in cell volume but causes the better crystallization (*i.e.*, the diffraction peak is higher, and the half-width is more narrow). Further more, *b* decreases a little more quickly than *c*, indicating that Eu^{2+} ions prefer 9-coordinated Ba^{2+}(II) sites more than 10-coordinated Ba^{2+}(I) sites. According to the high-resolution photo luminescent spectra, Eu^{2+}(I) contributes more than Eu^{2+}(II) for the green luminescence intensity. Moreover, Eu^{2+}(I)/Eu^{2+}(II) ratio increases as Ca^{2+}or Mg^{2+} solubility increases. The high-resolution X-ray photoelectron spectra of Eu4*d* indicate that the valence of Eu is rarely changed after cation substitution. Ca^{2+} or Mg^{2+} substitution can improve the crystallinity, promote $Eu^{2+}$to enter Ba^{2+}(I) site(which would has higher luminescent efficiency) and keep Eu ion valence stable due to the improvement of phosphor luminescent intensity by cation substitution.

Keywords: alkaline earth ion; barium sulphate; crystal structure; substitution; ion valence; fluorescence enhance; phosphor powder

收稿日期：2019–07–02。　修订日期：2019–09–27。
基金项目：国家重点研发计划(2016YFB0701201，2016YFB0701203，2017YFB1103701)；国家自然科学基金(11564025，51671101，51464034，51062003)；江西省自然科学基金(20161ACB21003，20132BAB202010，2010GZW0016)；江西省教育厅重点计划(GJJ150010)项目资助；南昌大学研究生创新专项基金(CX2019052)本科生创新创业训练项目(20190402352)。
第一作者：高明远(1998—)，男，硕士研究生。
通信作者：罗　岚(1979—)，女，副教授，博士。

Received date: 2019–07–02.　**Revised date:** 2019–09–27.
First author: GAO Mingyuan (1998–), male, Master candidate.
E-mail: 1206861141@qq.com
Correspondent author: LUO Lan (1979–), female, Associate Professor, Ph.D.
E-mail: luolan1190@163.com

二价铕离子是其最为常见的掺杂离子[1]，其电子跃迁发射产生荧光覆盖蓝色到黄色可见光[2−3]。掺杂 Eu^{2+}离子的铝酸盐、磷酸盐、硅酸盐、氮(氧)化物和(氧)硫化物类发光材料被广泛应用于荧光灯、白光 LED、等离子平板显示等方面。长余辉绿色发光材料 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$由于其超长余辉已经应用于指示灯、传感器、生物成像等方面[4]，$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$(BAM:$Eu^{2+}$)用于蓝色 LED 发光材料[5]；磷酸盐发光材料有：蓝色发光材料 $KSrPO_4:Eu^{2+}$[6]，绿色发光材料 $Ca_6La_4(SiO_4)_2(PO_4)_4O_2:Eu^{2+}$[7]，黄色发光材料 $Sr_{1.75}Ca_{1.25}(PO_4)_2:Eu^{2+}$[8]；氮(氧)化物发光材料热稳定性差，(氧)硫化物制备条件苛刻限制其发展应用。硅酸盐基荧光粉[9−10]具有良好的化学及热稳定性且制备温度低，是重要的 LED、显示和三基色荧光粉。近年来该体系的 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$备受关注，早在 1968 年 Barry 等就先报道了 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$的发光性能[11]，随后 Zhang 等则全面评价材料作为 InGaN LED 芯片(发射波长为 395 nm)绿色荧光粉的应用前景，在芯片发射波段荧光粉有强吸收(LED 配合荧光粉后在 395 nm 的探测亮度下降到 10% (2 000→200 mW/(sr·nm))，而绿光波段 505 nm 探测亮度则从无到有(0→55 mW/(sr·nm))当正向偏压电流 5~50 mA 范围内色标稳定(其色坐标在(0.000, 0.506)~(0.224, 0.389)~0.280, 0.450)~(0.000, 0.730)四边形范围内，满足 SAE(汽车工程师学会)显示标准所规定色度波动范围(0.013 7, 0.483 1)~(0.209 4, 0.395 3)~(0.287 9, 0.519 6)~(0.010 8, 0.722 0))，且发射强度随着电流持续稳定增大[12]。Hu 等则将 3 价稀土元素 Y^{3+}、Gd^{3+}、La^{3+}掺入 Ba_2SiO_4 提高荧光粉绿色荧光效率[13]，如何进一步提高 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$发光量子效率和热稳定性成为研究焦点。Denalt 等发现在 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$可以无限固溶 Sr^{2+}，而 Sr^{2+}可以优化基体价键从而提高结构刚度进而提高发光性能，当 Sr 为 46%时荧光粉末具有最强发光亮度及最佳光谱温度稳定性(温度升高到 413 K 仍能保持室温量子效率的 75%)[14]。何丽珠进一步发现随着阳离子取代有序度提高价键优化从而 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$基系列荧光粉的刚度提高，进而热猝灭温度、热稳定性的提高[15]。无限固溶(或结构单元取代)不仅调控光谱热稳定性，同时也能调控发射光谱波段及亮度[16]。李盼来课题组在 $Sr_5Si_2O_7Cl_4:Eu^{2+}$基础上固溶 Ca^{2+}实现 $Sr_{5-x}Ca_xSi_2O_7Cl_4:Eu^{2+}$材料由蓝绿光到黄绿光发射的调控[17]。夏志国课题组利用[Mg^{2+}–Si^{4+}]取代[Al^{3+}–Al^{3+}]结构单元，在 $Ca_2Al(AlSiO_7):Eu^{2+}$的基础上得到 $Ca_2Mg(Si_2O_7):Eu^{2+}$，提高了荧光粉的亮度[18]。林君课题组在 $CaYAlO_4:Eu^{2+,3+}$荧光粉的基础上，采用[Si^{4+}–Ca^{2+}]取代[Al^{3+}–Y^{3+}]结构单元，通过取代比例控制 Eu^{2+}/Eu^{3+}比例，进而实现发射光谱波段调控[19]。

采用高温固相法将碱土离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}固溶到 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$中，研究有限固溶碱土离子对其发光性能的影响及机制，为高效荧光设计和优选提供思路。

1　实验

1.1　$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4:0.05Eu$(Me=Ca、Mg)粉体的制备

以 $CaCO_3$(天津市大茂化学试剂厂，分析纯)、$MgCO_3$(上海统亚化工科技发展有限公司，分析纯)、$BaCO_3$(天津市大茂化学试剂厂，分析纯)、SiO_2(天津市大茂化学试剂厂，分析纯)和 Eu_2O_3(上海跃龙，纯度为 99.95%)为原料，采用高温固相法在碳粉还原气氛下制备$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4:0.05Eu$ (Me=Ca、Mg)荧光粉末。

按化学计量比称取样品，加入 5% (质量分数，下同)碳粉混合均匀，以 10 ℃/min 速度升温至 1 200 ℃并保温 3 h，随炉冷却，研磨后得到粉样品。

1.2　测试与表征

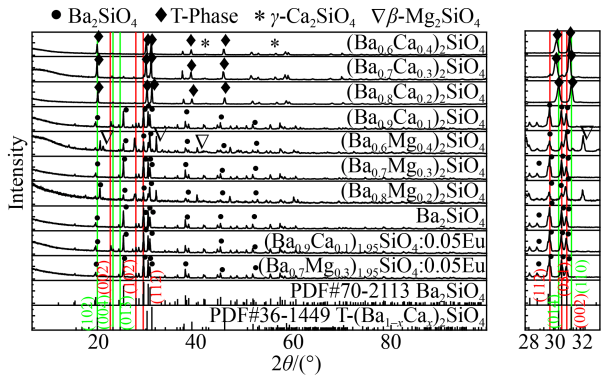
采用 PANalytical 型 X 射线衍射仪(Cu-K_α 源，2θ=10°~90°，步长 0.001°，步宽 0.001°，滞留时间 1 s)对样品进行物相分析 XRD(X-ray diffraction)。采用高性能场发射扫描电镜 Zeiss Merlin(配有 Oxford INCA EDS 附件)观察粉末样品形貌和组分。采用 ThermoFisher 公司的 K-Alpha(Al K_α 源，扫描范围 0~1 487 eV，C1*s* 284.6 eV 为内标)对样品进行 XPS (X-ray photoelectron spectrometry)测定。采用 PE 公司的 FS F-4600 型荧光光谱仪对样品进行室温 PL (Photoluminescence spectrum)测试(光源 150 W 氙灯，扫描速率 15 nm/min，波长范围 200~750 nm，激发单元狭缝 2.5 nm，发射单元狭缝 1.0 nm)。采用 WFH-203B 型三用紫外分析仪对样品的荧光发射进行观察，并利用数码相机进行拍照，记录 254 nm、365 nm 激发下样品的发光状态。采用 Hamamatsu 公司的 C9920-02G 型量子效率测量仪测量其量子效率(Absolute PL quantum yields)。

2　结果与讨论

2.1　结构分析

$(Ba_{1-x}Me_x)_2SiO_4$ (Me=Ca、Mg)荧光粉物相分析结果如图 1 所示。从图 1 可以看出，$(Ba_{1-x}Me_x)_2SiO_4$

粉末，当 x=0.4 时为混合物，包含六方 T 相(PDF#36-1449，$a=b$= 0.579 4 nm，c=1.466 4 nm，Z=4，$\alpha=\beta$=90° ， γ=120°)[20–21] 和立方 γ-Ca_2SiO_4 (PDF#49-1672，空间群为 *Pbnm*，a=0.508 2 nm，b=1.122 4 nm，c=0.676 4 nm，$\alpha=\beta=\gamma$=90°)；x=0.3、0.2 时粉为 T 相；x=0.1 时为正交 Ba_2SiO_4 相(PDF#70-2113，空间群为 *Pmcn*，a=0.580 5 nm，b=1.020 0 nm，c=0.749 9 nm，$\alpha=\beta=\gamma$=90°)[14]。$(Ba_{1-x}Mg_x)_2SiO_4$ 粉末，x=0.4 时为混合物，包含 Ba_2SiO_4 相和正交 β-Mg_2SiO_4 相(PDF#34-0556，空间群为 *Ibmm*，a=0.824 8 nm，b=1.144 4 nm，c=0.569 6 nm，$\alpha=\beta=\gamma$=90°)；x=0.3、0.2 时为 Ba_2SiO_4 相。由此可知，Ca^{2+}、Mg^{2+}在 Ba_2SiO_4 相的固溶度分别为 10%、30%，$(Ba_{1-x}Ca_x)_{1.95}SiO_4$(0.1<$x$≤0.3)为 T 相而非 Ba_2SiO_4 相。



Carbon powder dosage is 5%, 1 200 ℃ for 3.5 h.

图 1 $(Ba_{1-x}Me_x)_2SiO_4$ (Me=Ca, Mg)的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $(Ba_{1-x}Me_x)_2SiO_4$ (Me=Ca, Mg)

Ba_2SiO_4 相 $(Ba_{1-x}Me_x)_2SiO_4$ 粉末(Me=Ca 时 x≤0.1，Me=Mg 时 x≤0.3)随着 Ca^{2+}、Mg^{2+}离子固溶其晶格参数 a、b、c 变化如表 1 所示。由表 1 可见，相比 Ba_2SiO_4，其晶格参数均略有减小且 b 比 c 减小更为明显(以$(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_2SiO_4$、$(Ba_{0.9}Mg_{0.1})_2SiO_4$ 为例，b 变化分别为 0.17%、0.20%，而 c 变化为 0.11%、0.13%)。结合 Ba_2SiO_4 相晶体结构可知(10 配位 Ba^{2+}(I)与 9 配位 Ba^{2+}(II)分别沿 c 轴、b 轴与硅氧四面体形成链状[14])，Ca^{2+}、Mg^{2+}在 Ba_2SiO_4 相中倾向于取代 Ba^{2+}(II)。此外，随 Ca^{2+}、Mg^{2+}离子固溶，其对应粉末的衍射峰半峰宽(FWHM)减小(表 1)且衍射峰增强(图 1 插图)。

从图 1 和表 1 中$(Ba_{1-x}Me_x)_2SiO_4$:Eu 衍射数据还可见，Eu 离子掺杂对物相组成无影响，Eu($r(Eu^{2+})$=0.107 nm, $r(Eu^{3+})$=0.095 nm)应以取代碱土离子的方式进入晶格。

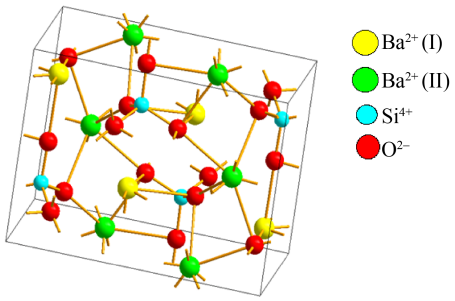


图 2 Ba_2SiO_4 的晶胞结构示意图

Fig. 2 Crystal structure of Ba_2SiO_4

表 1 $(Ba_{1-x}Me_x)_2SiO_4$ (Me=Ca、Mg, x≤0.3)中 Ba_2SiO_4 相粉末结构参数

Table 1 Cell parameters of Ba_2SiO_4 phase powder in $(Ba_{1-x}Me_x)_2SiO_4$ (Me=Ca、Mg, x≤0.3) series

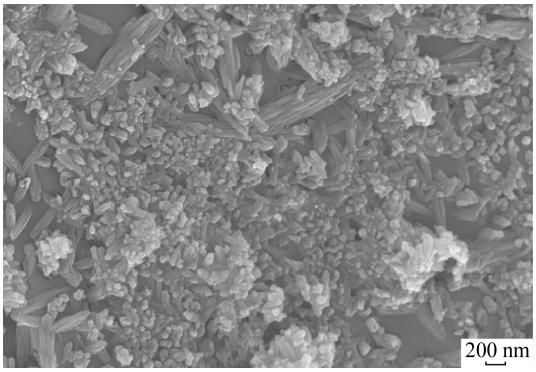
Compositon	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	FWHM$_{(200)}$
Ba_2SiO_4	0.581 9	1.022 7	0.751 3	0.447 1	0.177
$(Ba_{0.9}Mg_{0.1})_2SiO_4$	0.581 1	1.020 7	0.750 3	0.445 0	0.178
$(Ba_{0.7}Mg_{0.3})_2SiO_4$	0.580 5	1.020 0	0.749 9	0.444 0	0.163
$(Ba_{0.7}Mg_{0.3})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu	0.580 6	1.020 0	0.749 9	0.444 1	0.163
$(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_2SiO_4$	0.581 6	1.021 0	0.750 5	0.445 7	0.161
$(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu	0.581 5	1.021 0	0.750 5	0.445 7	0.161
Ba_2SiO_4(PDF#70-2113)[14]	0.580 5	1.020 0	0.749 9	0.444 1	

由粉末扫描电镜二次电子像(图 3)可见 $(Ba_{1-x}Me_x)_2SiO_4$ (Me=Ca, Mg, x≤0.3)粉末颗粒均为棒状；Ba_2SiO_4 相粉末(图 3a~图 3c))中有 Ca、Mg 固溶时粉末的结晶状况有所提高；而 T-相粉末(图 3d)相比 Ba_2SiO_4 相粉末其棒状粉末更为细长。图 3 粉末的能谱分析结果如表 2 所示。

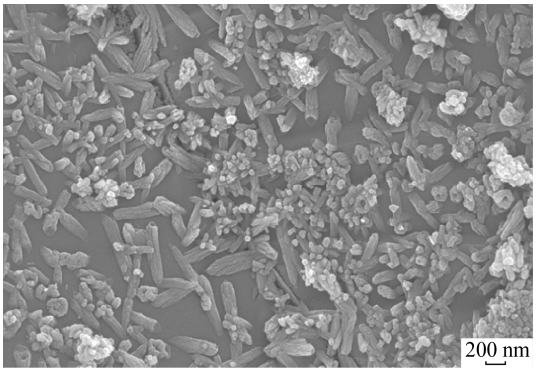
2.2 光谱分析

图 4 为$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Me=Ca、Mg，$x$=0.3~0)粉末的紫外激发发光照相记录。$(Ba_{1-x}Ca_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 系列荧光粉在 x=0.3、0.2 时为 T 相；x=0.1 时为 Ba_2SiO_4 相，由图 4a 可知，T 相荧光粉亮度低于 Ba_2SiO_4 相荧光粉，且在 Ba_2SiO_4 相荧光粉中 $(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 最亮。$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 系列荧光粉在 x=0.3~0 时为 Ba_2SiO_4 相，由图 4b 可知$(Ba_{0.7}Mg_{0.3})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 最亮。Ca、Mg 固溶，使得 Ba_2SiO_4 相荧光粉荧光亮度有所提高，且分别 x_{Ca}=0.1, x_{Mg}=0.3 时效果最好。

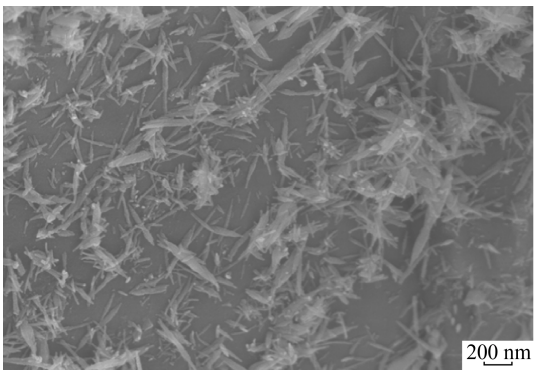
对$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 进行荧光光谱分析，如图 5 所示。$Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 在 365 nm、254 nm 激发下绿光宽谱发射中心位置分别为 512 nm、510 nm(对应 Eu^{2+}离子的 $4f^{n-1}5d\rightarrow4f^n$ 电子跃迁)；监测 510 nm 得到的激发谱中主峰落在 250 nm~500 nm



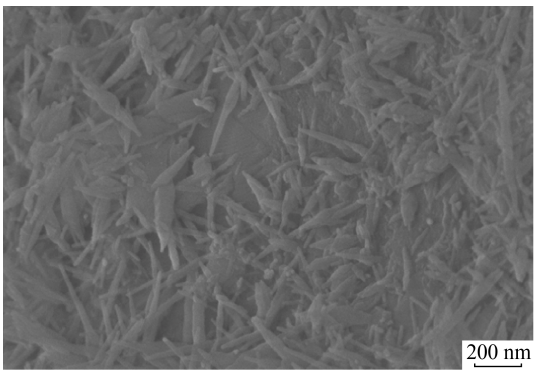
(a) x=0



(b) x_{Mg}=0.3



(c) x_{Ca}=0.1



(d) x_{Ca}=0.3

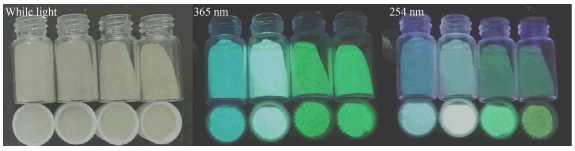
图 3　$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Me=Ca, Mg, x≤0.3)的二次电子图像

Fig. 3　Second electronic images of $(Ba_{1-x}Me_x)_2SiO_4$ (Me=Ca, Mg, x≤0.3) powders

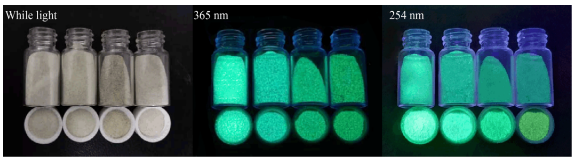
表 2　$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Me=Ca, Mg, x≤0.3)粉末能谱分析

Table 2　Energy-dispersive spectroscopy analysis of $(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Me=Ca, Mg, x≤0.3) powder

Composition	Mole fraction/%				
	O	Si	Ca or Mg	Ba	Eu
$Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Fig. 3a)	57.48	14.59	0	26.32	1.61
$(Ba_{0.7}Mg_{0.3})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Fig. 3b)	59.42	13.94	6.64	18.64	1.36
$(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Fig. 3c)	57.85	14.82	3.07	22.86	1.40
$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Fig. 3d)	58.25	14.76	7.36	18.30	1.33



(a) $(Ba_{1-x}Ca_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu



(b) $(Ba_{1-x}Mg_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu

From left to right x=0.3, 0.2, 0.1, 0.

图 4　$(Ba_{1-x}Ca_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 和$(Ba_{1-x}Mg_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 的紫外激发发光照相记录

Fig. 4　Photos of $(Ba_{1-x}Ca_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu and $(Ba_{1-x}Mg_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu phosphor under UV light excitation

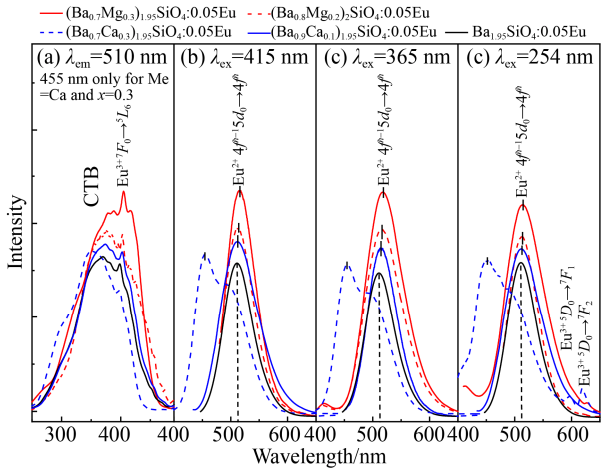


图 5　$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 荧光光谱(Me=Ca or Mg, x=0.3~0)

Fig. 5　Photo luminescent spectra of $(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Me=Ca or Mg, x=0.3–0)

(对应电荷转移吸收跃迁，CTB)，且在 415 nm 处有小锐锋(对应 Eu^{3+}的 $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 跃迁)；415 nm 对应的发射谱与 365 nm 对应的发射谱类似，但整体强度略弱。T 相荧光粉 $(Ba_{0.7}Ca_{0.3})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 相比

$Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 荧光粉发射峰蓝移且绿光发射峰分裂为双峰(365 nm 激发下发光峰中心分别为 455 nm+490 nm、254 nm 激发下为 450 nm+490 nm)，且在 254 nm 激发下存在微弱的红光发射(595 nm 对应 Eu^{3+}的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ 跃迁，612 nm 对应 Eu^{3+}的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 跃迁)，$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 在 455 nm 监测得到的激发谱与 $Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 粉末 510 nm 对应激发谱类似。Ba_2SiO_4 相荧光粉：$(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu、$(Ba_{0.9}Mg_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 激发、发射情况与 $Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 类似，其发射谱强度略大(365 nm 激发下 $Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu、$(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu、$(Ba_{0.7}Mg_{0.3})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 量子效率为 69%、76%、95%，254 nm 激发下则为 68%、73%、88%)；且发射峰红移动，如：$(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 在 365 和 254 nm 激发下发射峰中心为 514 和 512 nm，$(Ba_{0.9}Mg_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 则为 516 和 515 nm，固溶 Mg^{2+}相比固溶 Ca^{2+}引起的红移更大(3 种离子半径从小到大依次为 Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}，这与 Dorenbos 报道随着离子半径减小其晶体场效应增强对应发射光谱容易产生红移[22]一致)。

Ba_2SiO_4 相荧光粉精细光谱如图 6 所示。发射峰经 Gauss 线性拟合[23]后为双峰，利用 Uitert[24]公式可确定发射峰与 Eu^{2+}(I)、Eu^{2+}(II)的对应关系。将 $Q^*(Eu^{2+})$=34 000 cm^{-1}、$Ea(SiO_4^{2-})$=1.18[24]、$r_{Ba(I)}$=0.152 nm、$r_{Ba(II)}$=0.147nm 带入 $E(cm^{-1})=Q^*\left[1-(\frac{V}{4})^{\frac{1}{V}}\times10^{-(nE_ar)/800}\right]$($E$ 代表稀土离子外层电子最高能量位置，Q^*代表最低能量位置，V 是价态值，n 是配位阴离子数量，r 是被取代阳离子半径，E_a 是阴离子基团的中心阳离子的电子引力值)，计算得出 Eu^{2+}(I)、Eu^{2+}(II)的能量为 19 724 cm^{-1} 和 18 939 cm^{-1}，即发射峰理论值为 507 nm 和 528 nm，由此可知图 6 中发射峰中心波长较短的对应 Eu^{2+}(I)。365、254 nm 激发下 Eu^{2+}(I)发射峰的积分面积均大于 Eu^{2+}(II)(如：365 nm 激发下 $Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 发射峰中心为 512 nm，可分解为 507 nm、528 nm，峰积分面积之比为 1.20；254 nm 激发下发射峰中心为 510 nm，可拟合为 507 nm、528 nm，峰积分面积之比为 1.18)，由此可见 Eu^{2+}(I)对绿光发射贡献更大。365 nm 激发下 $Eu^{2+}_{(I)}/Eu^{2+}_{(II)}$ 值分别为 $1.20_{(x=0)}$、$1.27_{(x=0.1,Me=Ca)}$、$1.40_{(x=0.1,Me=Mg)}$、$1.58_{(x=0.3,Me=Mg)}$，254 nm 激发下为 $1.18_{(x=0)}$、$1.28_{(x=0.1,Me=Ca)}$、$1.34_{(x=0.1,Me=Mg)}$、$1.44_{(x=0.3,Me=Mg)}$，即 $Eu^{2+}_{(I)}$和 $Eu^{2+}_{(II)}$发射峰的积分面积比值随着 Ca^{2+}、Mg^{2+}离子固溶度的增加而增大(Mg^{2+}比 Ca^{2+}的效果更为明显)。在 Ba_2SiO_4 相中随着 Ca^{2+}、Mg^{2+}离子固溶度的增加，$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Me=Ca、Mg)荧光发射强度增加，且相同固溶度下 Mg^{2+}的效果更佳；Eu^{2+}(II)对应的发射峰中心产生红移，而 Eu^{2+}(I)发射峰中心无明显变化，Ca^{2+}、Mg^{2+}占据 9 配位位置促进 Eu^{2+}进入 10 配位位置，这一结果与何丽珠等在 Ba_2SiO_4:Eu^{2+}基系列荧光粉的制备及构效关系时发现 Sr 离子固溶主要取代 9 配位位置且具有促进 Eu 离子进入 10 配位位置结果一致[15]。综上可知：Ca、Mg 固溶提高 Ba_2SiO_4:Eu 荧光效率原因之一在于固溶促进 Eu^{2+}进入发光效率更高的 Ba^{2+}(I)位置。

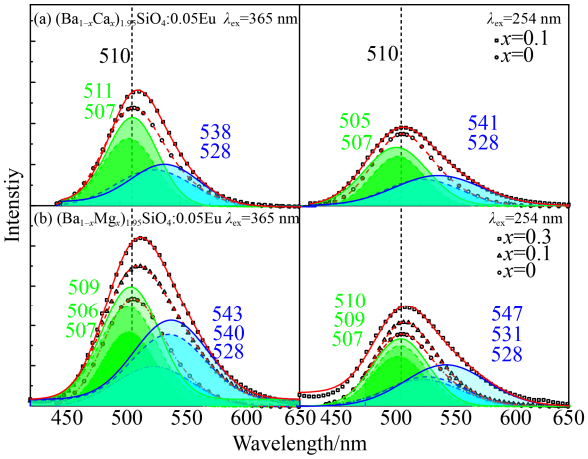


图 6 Ba_2SiO_4 相荧光粉精细发射谱

Fig. 6 High-resolution photo luminescent spectra of Ba_2SiO_4 phase phosphors

2.3 价态分析

Ba_2SiO_4 相荧光粉的 XPS 分析如图 7 和图 8 所示。由 $Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 的 XPS 全谱可见 Ba3$p_{3/2}$、Ba3$d_{3/2}$、Ba3$d_{5/2}$、O1s、Eu4d、Si2$p_{3/2}$ 峰(图 7d)；Ba3$d_{3/2}$ 能级精细谱[25]双峰分别对应 Ba(I)、Ba(II)[13]；O1s 能级精细谱中低结合能峰来源于晶格氧，高结合能峰来源于间隙氧缺陷(Eu^{3+}离子取代+2 价碱土离子，为了保持电中性产生间隙氧缺陷)。除全谱新增 Ca2p (348 eV, 图 7a)、Mg2p (286 eV，图 7b、图 7c)，Ba3$d_{3/2}$ 能级精细谱新增第三个峰(Ca、Mg 离子掺入产生晶格畸变所导致[26])外，$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 的 XPS 全谱、Ba3$d_{3/2}$、O1$s$ 与 $Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 类似。

如图 8 所示，Ba_2SiO_4 相荧光粉的 Eu4d 能谱为典型的 Eu4d XPS 谱，Eu^{3+}离子的 $4d_{3/2}$ 和 $4d_{5/2}$ 分别对应 141.0 eV、136.2 eV，Eu^{2+}离子的 Eu4$d_{5/2}$ 则

对应 128.6 eV，与文献报道值基本一致[27]。Eu^{2+}/Eu^{3+}的 $4d_{5/2}$ 发光峰的积分面积比值受 Ca^{2+}、Mg^{2+}固溶影响不明显($0.207_{(x=0)}$、$0.210_{(x=0.1,Me=Mg)}$、$0.197_{(x=0.1,Me=Mg)}$、$0.195_{(x=0.3,Me=Mg)}$)，即固溶对 Eu 离子价态无明显影响。这与结构分析结果一致，即 Ca^{2+}、Mg^{2+}固溶引起的晶格收缩较小，对取代位置空间影响不大，故对大半径的 Eu^{2+}价态稳定性无影响。

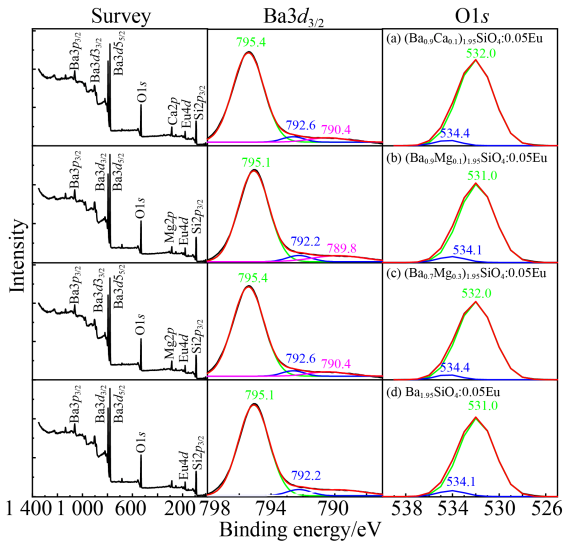


图 7　$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (a)，$(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (b)，$(Ba_{1-x}Mg_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu ($x\leqslant0.3$) (c)，$Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (d)的 XPS 能谱

Fig. 7　XPS survey spectrum of the $(Ba_{0.7}Ca_{0.3})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (a), $(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (b), $(Ba_{1-x}Mg_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu ($x\leqslant0.3$) (c), $Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (d)

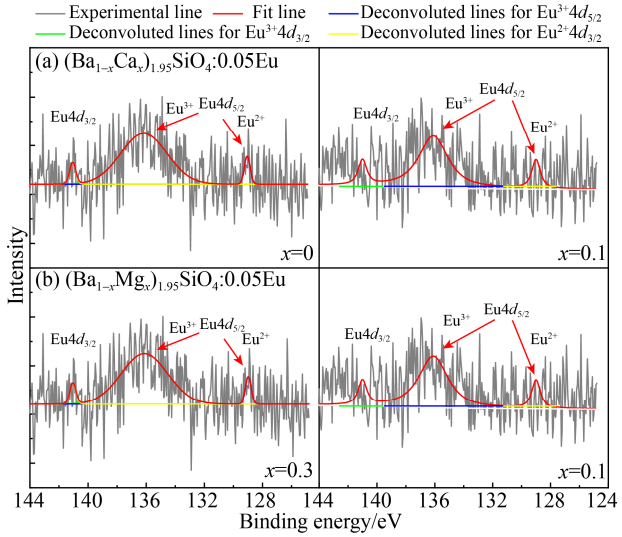


图 8　$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Me=Ca, Mg)的 Eu4*d* 高分辨率 XPS 谱

Fig. 8　High-resolution XPS spectra of Eu4*d* in $(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Me=Ca, Mg)

3　结论

采用高温固相法得到$(Ba_{1-x}Me_x)_{1.95}SiO_4$:0.05Eu (Me=Ca,Mg)荧光粉，其中$(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu、$(Ba_{0.7}Mg_{0.1})_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 分别为对应系列最亮绿色荧光粉(此时荧光粉中 Ca^{2+}、Mg^{2+}均达到 Ba_2SiO_4 相最大固溶度)，相比 $Ba_{1.95}SiO_4$:0.05Eu 绿色荧光粉量子效率在 365 nm 激发下提高 10%、40%，254 nm 激发下提高 5%、25%。Ca^{2+}、Mg^{2+}固溶提高发光亮度机制在于：Ba_2SiO_4 相晶格中 10 配位 Eu^{2+}比 9 配位 Eu^{2+}绿光发光效率更大，而 Ca^{2+}、Mg^{2+}固溶占据 9 配位位置促进 Eu^{2+}占据 10 配位位置，且固溶度越大、离子半径差越大促进效果越明显；固溶使得粉末结晶度有所提高；固溶虽然引起晶格收缩但对大半径的 Eu^{2+}价态稳定性无明显影响。由此可见，利用碱土固溶可调控物相组成及光谱性能，调控应综合考虑物相组成、结晶状况、发光离子占位倾向、发光离子的价态稳定性等因素。

参考文献:

[1] VOLHARD M F, JÜSTEL T. The effect of X-ray exposure on Ba_2SiO_4:Eu^{3+}[J]. Opt Commun, 2018, 410: 617–622.

[2] 符义兵, 何锦华, 梁超, 等. 全光谱照明 LED 中的蓝绿色荧光粉研究[J]. 发光学报, 2018, 39(9): 31–35.
FU Yibing, HE Jinhua, LIANG Chao, et al. J Lumin (in Chinese), 2018, 39(9): 31–35.

[3] XU S, LI P, WANG Z, et al. Luminescence and energy transfer of $Eu^{2+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ in $LiBaBO_3$ phosphors with tunable-color emission[J]. J Mater Chem C, 2015, 3(35): 9112–9121.

[4] CLABAU F, ROCQUEFELTE X, JOBIC S, et al. Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+}-doped $SrAl_2O_4$ with codopants Dy^{3+} and B^{3+}[J]. Chem Mater, 2005, 17: 3904–3912.

[5] KIM K B, KIM Y I, CHUN H G, et al. Structural and optical properties of $BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu^{2+} phosphor[J]. Chem Mater, 2002, 14: 5045–5052.

[6] TANG Y S, HU S F, LIN C C, et al. Thermally stable luminescence of $KSrPO_4$:Eu^{2+} phosphor for white light UV light-emitting diodes[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(15): 151108.

[7] XIA Y, LIU Y G, HUANG Z, et al. $Ca_6La_4(SiO_4)_2(PO_4)_4O_2$:$Eu^{2+}$: a novel apatite green emitting phosphor for near-ultraviolet excited w-LED[J]. J Mater Chem C, 2016, 4(21): 4675–4683.

[8] JI H, HUANG Z, XIA Z, et al. New Yellow-Emitting Whitlockite-type Structure $Sr_{1.75}Ca_{1.25}(PO_4)_2$:$Eu^{2+}$ phosphor for near-UV pumped white light-emitting devices[J]. Inorg Chem, 2014, 53(10): 5129–5135.

[9] 潘政薇, 何洪, 宋秀峰, 等. LED 用稀土 Eu 掺杂硅酸盐基荧光粉的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(9): 1590–1596.
PAN Zhengwei, HE Hong, SONG Xiufeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(9): 1590–1596.

[10] 孙亮. $A_3MgSi_2O_8$:Eu^{2+},Mn^{2+}(A=Ba、Sr、Ca)荧光体的结构调控及

红光增强[D]. 天津: 天津理工大学, 2015.
SUN Liang. Structural regulation and red light enhancement of $A_3MgSi_2O_8:Eu^{2+},Mn^{2+}$ (A=Ba, Sr, Ca) phosphors (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2015.

[11] BARRY T L. Fluorescence of Eu^{2+}-Activated phases in binary alkaline earth orthosilicate systems[J]. J Electrochem Soc, 1968, 115(11): 1181–1184.

[12] ZHANG M, WANG J, ZHANG Q H, et al. Optical properties of $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ phosphor for green light-emitting diode (LED)[J]. Mater Res Bull, 2007, 42(1): 33–39.

[13] HU X, LI Z, XU X, et al. Enhancement of photoluminescence of $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ by co-doping of La^{3+} or Y^{3+}[J]. J Rare Earths, 2009, 27(1): 47–49.

[14] DENAULT K A, BRGOCH J, GAULTOIS M W, et al. Consequences of optimal bond valence on structural rigidity and improved luminescence properties in $(Sr_xBa_{2-x})SiO_4:Eu^{2+}$ orthosilicate phosphors[J]. Chem Mater, 2014, 26(7): 2275–2282.

[15] 何丽珠. $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$基系列荧光粉的制备及构效关系研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
HE Lizhu. Preparation and structure-activity relationship of $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ phosphors (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2018.

[16] 李飞, 夏志国. 固态照明用稀土荧光粉和无机量子点: 机遇与挑战[J]. 应用化学, 2018, 35(8): 859–870.
LI Fei, XIA Zhiguo. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2018, 35(8): 859–870.

[17] 王志军, 吴君楠, 李盼来, 等. $Sr_5Si_2O_7Cl_4:Eu^{2+}$材料的发光特性[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 431–435.
WANG Zhijun, WU Junnan, LI Panlai, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(3): 431–435.

[18] XIA Z, MA C, MOLOKEEV M S, et al. Chemical unit cosubstitution and tuning of photoluminescence in the $Ca_2(Al_{1-x}Mg_x)(Al_{1-x}Si_{1+x})O_7:Eu^{2+}$ phosphor[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(39): 12494–12497.

[19] ZHANG Y, LI X, LI K, et al. Crystal-site engineering control for the reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $CaYAlO_4$: structure refinement and tunable emission properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(4): 2715–2725.

[20] FUKUDA K, ITO M, IWATA T. Crystal structure and structural disorder of $(Ba_{0.65}Ca_{0.35})_2SiO_4$[J]. J Solid State Chem, 2007, 180(8): 2305–2309.

[21] HE L, SONG Z, JIA X, et al. Consequence of optimal bonding on disordered structure and improved luminescence properties in T-phase $(Ba, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$ phosphor[J]. Inorg Chem, 2018, 57(7): 4146–4154.

[22] DORENBOS P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies[J]. J Phys: Condensed Matter, 2003, 15(49): 8417–8434.

[23] 马格林. 一种新的 SiC 外延材料质量评估方法[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2011.
MA Gelin. A new method for quality evaluation of SiC epitaxial materials (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xidian University of Electronic Technology, 2011.

[24] KIM J S, JEON P E, CHOI J C, et al. Emission color variation of $M_2SiO_4:Eu^{2+}$ (M=Ba, Sr, Ca) phosphors for light-emitting diode[J]. Solid State Commun, 2005, 133(3): 187–190.

[25] BISWAL R C, BISWAS K. Novel way of phase stability of LSGM and its conductivity enhancement[J]. Int J Hydr Energy, 2015, 40(1): 509–518.

[26] WANG J M, LIN H, HUANG Q M, et al. Structure and luminescence behavior of a single-ion activated single-phased $Ba_2Y_3(SiO_4)_3F$:Eu white-light phosphor[J]. J Mater Chem C, 2017, 5(7): 1789–1797.

[27] 姜贵君, 姜贵全, 林晓梅. 固溶体 $Ce_{0.8}Eu_{0.2}O_2$-δ 的合成与表征[J]. 武汉理工大学学报, 2009(15): 15–17.
JIANG Guijun, JIANG Guiquan, LIN Xiaomei. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2009(15): 15–17.