

MGa₂S₄:Eu²⁺ (M=Ca、Sr、Ba) 和 EuGa₂S₄ 系列荧光粉的合成和发光性能研究^{*}

徐 剑, 张新民, 张剑辉, 郭崇峰, 苏 锵
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用高温固相法合成了 MGa₂S₄: Eu²⁺ (M=Ca、Sr、Ba) 系列荧光粉, 观察到各自的发光; 同时观察到 EuGa₂S₄ 具有发光, 发射峰靠近 544 nm, Eu 在其中既是基质离子, 也是激活剂离子, 并没有出现浓度淬灭现象; 并对两种不同碱土离子 M, M' (M, M'=Ca、Sr、Ba) 混掺对 (M_{0.96-x}M'_x) Ga₂S₄: Eu_{0.04}²⁺ 发光的影响做了研究, 发现混掺可使 Eu²⁺ 的发射波长在 500~553 nm 之间移动; 同时研究了 (Sr_{1-x}Eu_x) Ga₂S₄ 体系中不同 x 值对发光的影响, 发现随着 Eu 浓度的逐渐加大, 发射峰先出现发光强度的增大, 然后出现发射波长的移动。

关键词: 稀土; 硫代镓酸盐; 发光

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 03-0049-03

MGa₂S₄ 是一种三元复合硫化物, 与氧化物相比, 在电场下能提供更好的电子加速度; 并且相对于一些二元硫化物 (如 SiS、CaS) 来说, 要稳定的多, 有望成为好的电致发光材料, 特别是掺 Eu²⁺ 的绿色和掺 Ce³⁺ 的深蓝色硫代镓酸盐。Peter^[1-3] 等人研究了掺 Ce³⁺、Eu²⁺ 等激活离子的硫代镓酸盐, 观察到很好的发光现象, 引起越来越多学者^[5-12] 的关注。Jiang^[4] 和 Sastiy 等^[5] 分别采用不同的合成方法合成了 SrGa₂S₄: Eu²⁺ 荧光粉; Komatsu^[6] 和 Kapias 等^[7] 对 SiSGa₂S₃ 体系的相图进行了系统的研究, Davolos^[8] 和 Eichenauer 等^[9] 对 Eu²⁺ 在 SrGa₂S₄ 中的发光现象进行了探讨, Benalloul^[10] 和 Souriau 等^[11] 更是进一步将 SrGa₂S₄: Eu²⁺ 这种荧光粉分别应用于电致发光和场致发光器件中。本文采用高温固相法系统合成了 MGa₂S₄: Eu (M=Mg、Sr、Ca、Ba) 和 EuGa₂S₄ 系列荧光粉, 并讨论了不同二价碱土离子和 Eu 对发光的影响。

1 实验部分

1.1 合成方法

采用 1 200 °C 管式马弗炉灼烧, 将含 M 的碳酸盐 (M=Ca、Sr、Ba), Ga₂O₃ 和 Eu₂O₃ 按比例称量, 在玛瑙研钵内研磨均匀, 置于刚玉坩埚内, 放入炉内, 先通氩气 15 min, 赶尽空气, 然后通入 H₂S, 适当温度下灼烧 3~4 h, 冷却到 500 °C 停 H₂S 换氩气, 常温

下停氩气, 取出研磨均匀即得。

1.2 试剂和测试仪器

1.2.1 试 剂 SrCO₃、CaCO₃、BaCO₃ 均为 AR 级, w(Ga₂O₃)=99.99%, w(Eu₂O₃)=99.99% (阳江稀土厂)。

1.2.2 仪 器 结构分析采用日本 RIGAKU 公司制造的 D/max-IIIa 型 X 射线粉末衍射仪, 射线源为 Cu 靶, Kα1, λ=1.540 56, 管电压 35 kV, 管电流 25 mA。荧光光谱采用日本 Hitachi F 4500 型荧光分光光度计, 氙灯光源, 室温测定。

2 结果和分析

2.1 XRD 谱图研究

SiGa₂S₄、CaGa₂S₄ 和 EuGa₂S₄ 都归属于正交晶系, BaGa₂S₄ 归属于立方晶系。分别合成了掺杂比例为 r=4% 的 M_{0.96}Ga₂S₄: Eu_{0.04} (M=Sr、Ca、Ba) 和 EuGa₂S₄, 与各自标准卡片值 (25-895)、(25-134)、(25-66)、和 (25-333) 做了比较, 都基本吻合。如图 1 是 Sm_{0.96}Ga₂S₄: Eu_{0.04} 的 XRD 谱图, 计算其晶胞参数如下, a=20.495, b=20.840, c=12.212。

2.2 MGa₂S₄: Eu (M=Sr、Ca、Ba) 和 EuGa₂S₄ 体系的荧光光谱图

在 SiGa₂S₄ 中, Eu²⁺ 在 535 nm 附近有明显的宽带 f-d 跃迁发射, 如图 2 中的曲线 1; 除 Sr 外, 也研究了碱土金属的其它 MGa₂S₄ 构型的化合物中

* 收稿日期: 2003-10-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20171046); 广东省自然科学基金资助项目 (21423452)

作者简介: 徐剑 (1975 年生), 男, 香港浸会大学博士后, 通讯联系人: 苏锵; E-mail: ced25@zsu.edu.cn

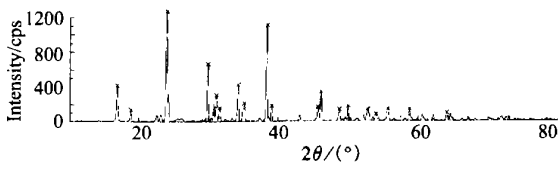


图 1 $\text{Sr}_{0.96}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}_{0.04}$ 体系的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns for $\text{Sr}_{0.96}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}_{0.04}$

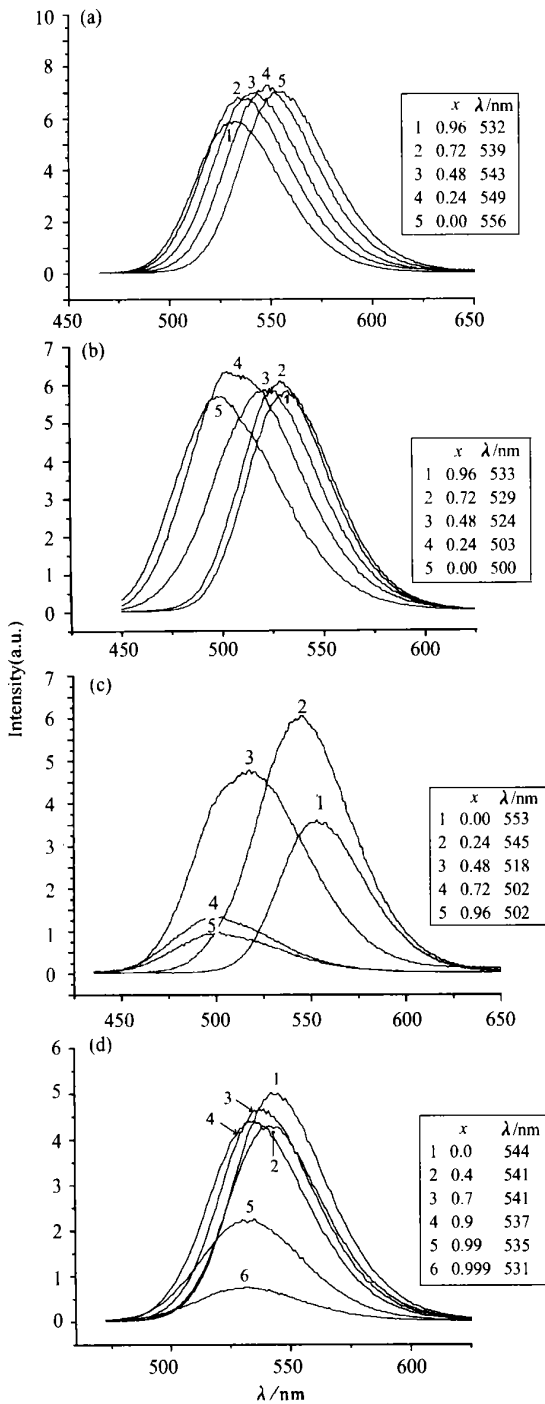


图 2 $\text{M}_x\text{M}'_{0.96-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}_{0.04}$ 的发射光谱图($\lambda_{\text{ex}} = 467 \text{ nm}$)
Fig. 2 Emission spectra of $\text{M}_x\text{M}'_{0.96-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}_{0.04}$
using 467-nm excitation

Eu 的发光; 在 CaGa_2S_4 中, 其发射峰位置红移到了 553 nm 附近, 如图 2 (a) 中的曲线 5; 而在 BaGa_2S_4 中, 发射峰位置则蓝移到了 500 nm 附近, 如图 2 (b) 中的曲线 5。各基质中 Eu 的发射波长和二价 M 离子半径的关系如表 1。

表 1 ($\text{M}_{0.96}\text{Eu}_{0.04}$) Ga_2S_4 和 EuGa_2S_4 的发射峰与
二价金属离子半径的关系

Tab 1 The relationship between emission peaks of Eu^{2+}

and the radii of divalent metal ions

$\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4$	Ba	Sr	Eu	Ca
离子半径/nm	0.135	0.131	0.112	0.099
发射峰位置/nm	500	535	544	553

在 EuGa_2S_4 中, 也观察到了二价铕的发光, 如图 2 (d) 中的曲线 1, 发射峰位置位于 544 nm, Eu 在其中即是基质离子, 也是激活剂离子, 并没有出现浓度淬灭现象, 表明在 EuGa_2S_4 中, $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 之间的相互作用小。由于 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ($\text{M}=\text{Ca}$ 和 Sr) 和 EuGa_2S_4 都属于正交晶系, 可以看到随着 Ca、Eu、Sr 二价离子半径的增大, 各自发射峰随着离子半径的增大而出现蓝移。

在同构的掺 Eu^{2+} 的碱土卤硼酸盐 $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$: Eu^{2+} ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 中, 也观察到随着碱土离子 M^{2+} 的离子半径的增大而出现蓝移^[13]。这是由于取代了碱土离子 M^{2+} 的 Eu^{2+} 的 5d 能级的晶场劈裂随着碱土离子的半径增大而变小, 晶场劈裂小将使 Eu^{2+} 的最低的 $4f^65d$ 态移向高能, 从而导致发射峰随着离子半径的增大而出现蓝移^[13]。

2.3 ($\text{M}_x\text{M}'_{0.96-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}_{0.04}$ ($\text{M}, \text{M}'=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$)) 的 荧光光谱图

在合成 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) 系列荧光粉的基础上, 试图将 2 种不同的 M 离子混掺, 得到结果如图 2 (a), (b) 和 (c)。可以看到, 通过改变 M 和 M' ($\text{M}, \text{M}'=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) 2 种基质离子的不同配比, 可以使发射波长在 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{M}'\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 各自的发射峰之间移动。通过这种方法可以容易的得到发射波长位于 500~553 nm 之间的硫代镓酸盐体系荧光粉, 从而达到发射波长的可调。

2.4 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ 的中 Eu^{2+} 浓度对发光的影响

分析图 2 (d), 对于 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ 这一体系, 随着 Eu 掺杂浓度的不断加大, 发射峰强度先是增大, 当铕的浓度到达一定值时, 发射峰的强度并不再随铕浓度的增大而明显增大, 而是出现发射波长的移动, 在此体系中并没有观察到 Eu^{2+} 的浓度淬灭现象。

3 结 论

本文采用高温固相法合成了 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 和 EuGa_2S_4 系列荧光粉, 各自的发射峰分别位于 553、535、500 和 544 nm。随着二价金属离子 M ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Eu}, \text{Ca}$) 半径的增大, 发射波长出现蓝移。

通过将两种不同碱土离子 M ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) 掺杂, 可以使体系中 Eu^{2+} 的发射波长在 500~553 nm 之间移动。对于 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ 体系, 随着 Eu 掺杂浓度的不断加大, Eu^{2+} 的发光先是出现强度的增大, 后是发射波长的移动, 同时观察到 EuGa_2S_4 具有发光现象, 发射峰位置靠近 544 nm, 并没有出现浓度淬灭现象。

参考文献:

[1] PETERS T E, BAGLIO J A. Luminescence and structural properties of thiogallate phosphors Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors. Part I [J]. J Electrochem Soc, 1972, 119(2): 230.

[2] PETERS T E. Luminescent properties of thiogallate phosphors II. Ce^{3+} -activated phosphors for flying spot applications[J]. J Electrochem Soc, 1972, 119(12): 1720.

[3] PETERS T E. Luminescent properties of thiogallate phosphors III. red and white emitting phosphors for flying spot scanner applications[J]. J Electrochem Soc, 1975, 122(1): 98.

[4] JIANG Y D, VILLALOBOS G, SCOURIAU J C, et al. Synthesis and properties of green phosphor $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ for field emission displays by an environmentally clean technique [J]. Solid State Communications, 2000 (113): 475.

[5] SASTRY I S R, BACALSKI C F, MCKITTRICK J. Preparation of green-emitting $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ phosphors by a solid-state rapid metathesis reaction[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(11): 4316.

[6] KOMATSU C, TAKIZAMA T. Phase diagram of the $\text{SrS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ system and its application to the single-crystal growth of SrGa_2S_4 [J]. J Crystal Growth, 2000 (210): 677.

[7] KAPIAS P, EDWARDS J G. Vaporization and stability of phases in the $\text{SrS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ system [J]. J Phys Chem, 1988 (92): 3649.

[8] DAVOLOS M R, GARCIA A, FORASSIER C, et al. Luminescence of Eu^{2+} in strontium and barium thiogallates [J]. J Solid State Chem, 1989(83): 316.

[9] EICHENAUER L, JAROFKE B, Mertins H C, et al. Optical characterization of europium and cerium in strontium thiogallate thin films and powders[J]. Phys Stat Sol(a), 1996 (153): 515.

[10] BENAILOUL P, BARTHOU C, BENOIT J, et al. II^A-III₂S₄ ternary compounds: New host matrices for full thin film electroluminescence display[J]. Appl Phys Lett, 1993, 63(14): 1954.

[11] SOURIAU J-C, JIANG Y D, PENCZEK J, et al. Cathodoluminescent properties of coated $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cl}$ phosphors for field emission display applications[J]. Mater Sci Eng, 2000 (B76): 165.

[12] MEIJERINK A, BLASSE G. Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline earth halophosphates [J]. J Luminescence, 1989, 43: 283.

[13] BARTOUL B O, BLASSE G. Luminescence of inorganic solids[M]. New York: Plenum Press, 1978: 463.

The Synthesis and Luminescent Properties of a Series of $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) and EuGa_2S_4 Phosphors

XU Jian, ZHANG Xin min, ZHANG Jian hui, GUO Chong feng, SU Qiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A series of $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) phosphors were synthesized by high temperature solid state method, and the luminescence of Eu^{2+} in these compounds was observed. No concentration quenching phenomenon occurs in EuGa_2S_4 , and the emission peak of Eu^{2+} ion is about at 544 nm. With the increasing of the radius of different M (II) ions ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), the emission peaks of Eu^{2+} ion shift to short wavelength. We also found that, by mixing two different kinds of M (II) ions in $\text{M}_x\text{M}'_{0.96-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}_{0.04}$ ($\text{M}, \text{M}'=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), the emission peaks of Eu^{2+} can be shifted between 500 nm and 550 nm. In $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ga}_2\text{S}_4$, with the increasing of x value, the luminescent intensities increase first and then the emission peaks shift to long wavelength.

Key words: rare earths; thiogallate; luminescence