

Eu²⁺, Ce³⁺ 掺杂 Ca₂MgSiO₅ 发光材料的制备及发光性能

闫凤巧, 周学材, 周莉莉, 冯献起

(燕京理工学院 工学院, 河北 廊坊 065201)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了系列 Ca₂MgSiO₅: xEu²⁺, yCe³⁺ 发光材料, 通过 X 射线衍射仪、荧光分光光度计对样品的晶体结构和发光性能进行了表征及测试. 结果表明, Eu²⁺, Ce³⁺ 共掺杂的 Ca₂MgSiO₅ 荧光粉与 Ca₂MgSiO₅: xEu²⁺ 的光谱相似, 少量的 Ce³⁺ 掺杂可以增强 Eu²⁺ 发光性能, 并使激发光谱红移. Ca₂MgSiO₅: 0.02Eu²⁺, 0.005Ce³⁺ 发光材料的最强发射峰在 505 nm, 说明在可见光区有很强响应, 由此可减少由于太阳能电池光谱与电池材料带隙不匹配造成的能量损失, 对提高太阳能电池光电转换效率具有重要的意义.

关键词:溶胶-凝胶法; 发光材料; 激发光谱; 发射光谱; 硅太阳能电池

中图分类号:O482.31

文献标志码:A

由于能源危机与环境问题, 全球能源的消耗正逐渐从传统化石能源转向清洁高效能源^[1]. 太阳能作为最具开发潜力的新能源之一^[2], 其开发和利用备受关注. 传统硅太阳能电池主要是将太阳能光谱中的可见光部分转变为电能, 光电转化能量损失在 50% 以上^[3]. 如何利用光谱调配提升太阳能电池光电转换效率受到了人们关注^[4]. 下转换发光材料可将太阳能光谱中硅太阳能电池吸收弱的短波光光子转化成硅太阳能电池吸收强的长波光光子^[5-7], 是一种提高太阳能电池效率的有效材料. Ce³⁺ 是一种良好的敏化剂^[8], Eu²⁺ 是一种性能良好的激活剂^[9-10]. Ce³⁺ → Eu²⁺ 之间的能量传递过程在一些基质中已有报道^[11], 其中硅酸盐类化合物基质具有良好的化学稳定性和热稳定性^[12], 可以作为稀土离子的适配客体^[13]. 对于以 Ca₂MgSiO₅ 为基质制备发光材料的相关工作未见详细报道. 基于此, 本文以溶胶-凝胶法制备了系列化学组成为 Ca₂MgSiO₅: Eu²⁺, Ce³⁺ 的新型发光材料, 并对其发光特性和 Ce³⁺ → Eu²⁺ 离子在基质中的能量传输性能进行了系列研究和分析. Ca₂MgSiO₅: Eu²⁺ 荧光粉具有发光范围宽(495~550 nm)、颜色纯正、易于耦合等优势, 掺杂少量 Ce³⁺ 后, 在不改变发射波长情况下, 其发光强度可提高数倍, 说明 Ce³⁺ → Eu²⁺ 之间的能量传递可有效提高 Eu²⁺ 的发光强度. 作为一种下转换荧光材料, Ca₂MgSiO₅: Eu²⁺, Ce³⁺ 的应用可有效提高硅太阳能电池光电转化效率, 对新型、高效硅太阳能电池的研发与设计具有重要意义^[14].

1 实验

1.1 样品的制备

采用 sol-gel 法制备样品^[15]. 称取氧化铈(0.035 2 g), 四水硝酸钙(2.361 5 g), 碱式碳酸镁(1.606 5 g) 和柠檬酸(6.000 0 g). 将柠檬酸溶于 100 mL 水中, 制得柠檬酸溶液, 而后将四水硝酸钙和碱式碳酸镁溶于柠檬酸溶液中; 将氧化铈以适量硝酸完全溶解. 将上述所得两种溶液混合, 搅拌均匀后, 加入正硅酸乙酯和乙醇, 用氨水和硝酸调节混合溶液 pH 值为 1, 然后在 80 °C 恒温条件下搅拌, 形成凝胶. 将凝胶放入干燥箱(180 °C)得到干凝胶. 将干凝胶研磨后放入 800 °C 马弗炉预烧去除有机物, 得到前驱体, 然后在还原气氛下

收稿日期:2019-06-23; 修回日期:2020-05-27.

基金项目:河北省高等学校科学研究计划项目(ZD2019301; ZC2016167)

作者简介:闫凤巧(1983-), 女, 河北沧州人, 燕京理工学院讲师, 主要从事稀土发光材料和催化等领域的研究, E-mail: Yanfengqiao@yit.edu.cn.

通信作者:冯献起, 燕京理工学院副教授, 主要从事复合材料研究, E-mail: Fengxianqi@yit.edu.cn.

($V_{N_2} : V_{H_2} = 95 : 5$)在管式炉中于 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 高温焙烧 2 h 得到样品 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.02\text{Eu}^{2+}$.

将上述氧化铕(0.035 2 g)更改为氧化铈(0.033 4 g),其他条件不变,即可制得样品 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.02\text{Ce}^{3+}$;同理,将氧化铕(0.035 2 g)更改为氧化铕(0.035 2 g)和氧化铈(0.033 4 g)混合物,其他条件不变,即可制得样品 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.02\text{Eu}^{2+}, 0.005\text{Ce}^{3+}$.

1.2 表征

XRD 表征用德国 Bruker-D8 X 射线衍射仪测定,采用 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$),电压为 40 kV,电流是 40 mA,步长设置为 0.02° . 荧光光谱用日立 F-4600 荧光分光光度计测定,电压 700 V,狭缝带通 2.5 nm,扫描速度 $1\ 200\ \text{nm}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

为研究掺杂离子对样品结构的影响,将制备的系列材料进行了 XRD 测试,其衍射图如图 1 所示.由图可知,掺杂后的 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.02\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.02\text{Eu}^{2+}$, 0.005Ce^{3+} 及 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.02\text{Eu}^{2+}$ 样品衍射图中,未出现明显其他衍射峰,表明没有新的相产生,说明在该实验条件下添加 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 并未对 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5$ 晶格结构产生明显影响^[16].

2.2 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : x\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能

为研究掺杂离子 Eu^{2+} 添加量对样品发光性能的影响,制得 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.005, 0.010, 0.020, 0.040$) 系列样品,并进行了激发光谱和发射光谱测试.如图 2(a)所示,样品 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.005\text{Eu}^{2+}$ 在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 高温晶化 2 h 后,激发光谱在 $250\sim 450\ \text{nm}$ 波长范围

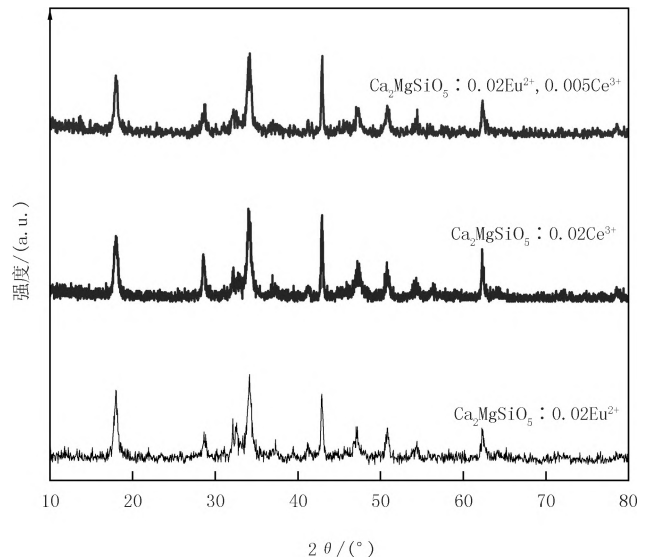


图1 样品的XRD衍射图
Fig.1 XRD spectra of samples

呈现清晰的宽带谱,其最大峰值为 365 nm,属于 Eu^{2+} 的 $f-d$ 跃迁(505 nm 波长监测),且激发强度随着掺杂量的增加而增大(自 $x = 0.005$ 至 $x = 0.020$),而随着 Eu^{2+} 掺杂量的进一步增加(至 $x = 0.040$),强度迅速降低,因此认为 $x = 0.020$ 为 Eu^{2+} 的最佳掺杂量;采用 365 nm 波长激发,样品 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.005\text{Eu}^{2+}$ 在 $450\sim 600\ \text{nm}$ 波长范围呈现宽带谱,其最大发射峰位于 505 nm,属于 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7(8S_{7/2})$ 允许跃迁发射.随着 Eu^{2+} 的离子掺杂量从 0.005 增加到 0.020, Eu^{2+} 离子的发射光谱强度出现明显增强;然而,随着 Eu^{2+} 量进一步增大(至 $x = 0.040$),其强度迅速降低,该现象可能是由交换相互作用、辐射再吸收或多极-多极相互作用导致^[17].在本实验中,与光谱重叠相关的辐射再吸收不能单独支撑 Eu^{2+} 之间的非辐射能量转移,因此, Eu^{2+} 离子之间的能量转移过程主要依赖于电子多极-多极相互作用.而对于多极-多极相互作用, Eu^{2+} 离子间能量转移的概率与距离有关.因此, Eu^{2+} 量的增加, Eu^{2+} 之间的距离减小, Eu^{2+} 之间能量传递概率提高,导致损耗能量提高,而发射光谱强度降低^[18].由上可知, Eu^{2+} 的掺杂量为 0.020 时, $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : \text{Eu}^{2+}$ 的发光性能最强.

2.3 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.02\text{Eu}^{2+}$ 与 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.02\text{Ce}^{3+}$ 发光性能

图 3 为分别掺杂 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 样品的荧光激发和发射光谱,其中(a,b)线是 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.02\text{Eu}^{2+}$ 的激发和发射光谱曲线,(c,d)线是 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5 : 0.02\text{Ce}^{3+}$ 样品经 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 晶化 2 h 后所得样品的激发光谱和发

射光谱曲线.由图 3 可知,在 445 nm 波长监测下,Ca₂MgSiO₅:0.02Ce³⁺在 250~420 nm 波长范围呈现宽带谱,其最大激发峰在 365 nm 处,另外在 291 nm 处也有一个相对较弱的激发峰.采用 365 nm 波长激发后,可观测到峰值位于 445 nm 的宽带发射.Ce³⁺掺杂样品与 Eu²⁺掺杂样品相比,其激发与发射光谱强度要弱很多;另外,Ca₂MgSiO₅:0.02Ce³⁺的激发光谱与 Ca₂MgSiO₅:0.02Eu²⁺的发射光谱之间存在部分重叠,该重叠部分可为 Ce³⁺和 Eu²⁺之间的能量传递提供便利^[19].

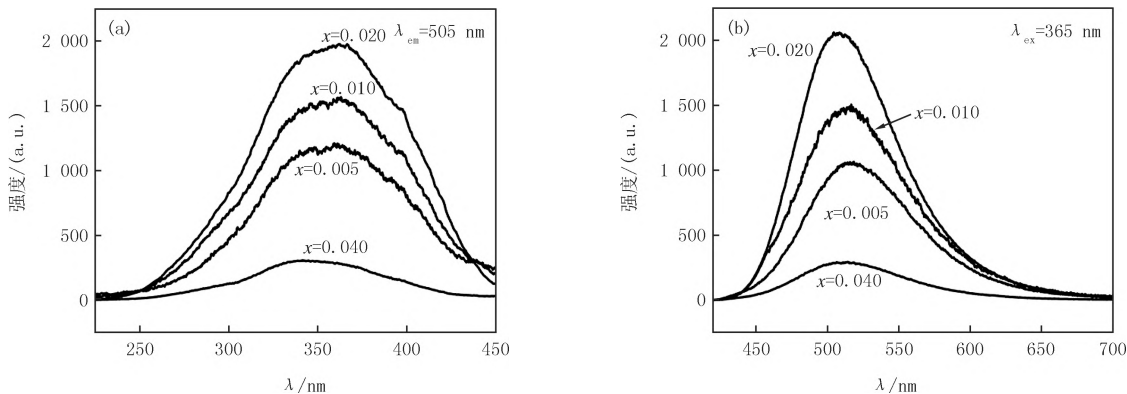


图2 Ca₂MgSiO₅:xEu²⁺激发(a)和发射光谱(b)

Fig.2 Photoluminescence excitation(a) and emission(b) spectra of Ca₂MgSiO₅:xEu²⁺

2.4 Ca₂MgSiO₅:0.02Eu²⁺,yCe³⁺的发光性能

为了考察 Eu²⁺,Ce³⁺复合掺杂后样品的光谱性能,进一步研究了掺杂 Ce³⁺离子量对样品发光性质的影响.图 4 为 Ca₂MgSiO₅:0.02Eu²⁺,yCe³⁺(其中 y=0.000 0,0.002 5,0.005 0,0.010 0)的激发光谱和发射光谱.对于未添加 Ce³⁺的 Ca₂MgSiO₅:0.02Eu²⁺样品,共掺 Eu²⁺,Ce³⁺样品激发光谱强度随 Ce³⁺量增加明显增加,且峰形变宽,说明利用 Eu²⁺和 Ce³⁺离子的激发波长是可能的,至于曲线 d(Ca₂MgSiO₅:0.02Eu²⁺,0.01Ce³⁺发射谱曲线)峰强度的降低,则可能是由于

Ce²⁺离子量超出了晶格的溶解度导致.另外,其激发光谱的最强峰为 371 nm,相较其他峰值(365 nm)略有红移,可得 Ce³⁺对 Eu²⁺发光性能的敏化作用是由 Ce³⁺→Eu²⁺的能量传递所致.为进一步优化样品发射光谱,固定 Eu²⁺量,改变 Ce³⁺量,测得系列发射光谱(图 4(b),λ_{ex}=371 nm).由图 4(b)可知,少量 Ce³⁺离子的掺杂,可以有效延长 Eu²⁺在 Ca₂MgSiO₅基体中的荧光寿命,进而提高 Ca₂MgSiO₅:0.02Eu²⁺荧光粉的发光强度,同时也是 Ce³⁺,Eu²⁺离子之间(Ce³⁺→Eu²⁺)发生有效能量传递的确切证据,且 y=0.005 0 时,即样品 Ca₂MgSiO₅:0.02Eu²⁺,0.005Ce³⁺的发光强度最大^[18].但随 Ce³⁺离子掺杂量的进一步增大(y=0.010 0),Ce³⁺离子自身的量猝灭效应增强而使发光减弱^[16].

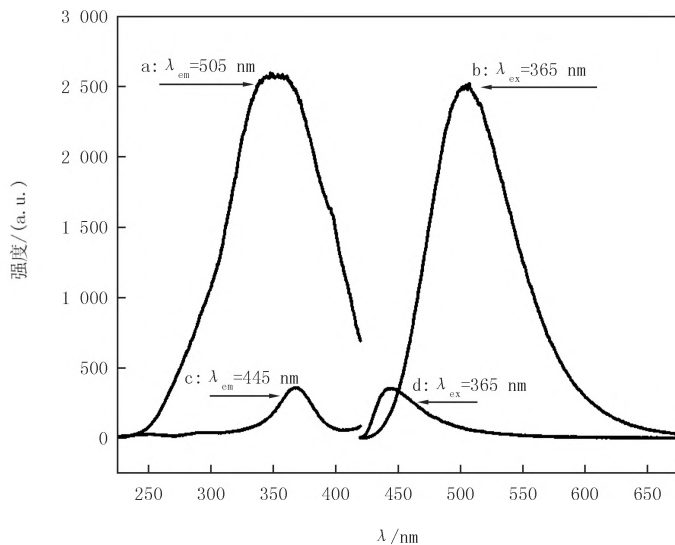


图3 Ca₂MgSiO₅:0.02Eu²⁺与Ca₂MgSiO₅:0.02Ce³⁺样品的激发光谱和发射光谱

Fig.3 Excitation and emission spectra of Ca₂MgSiO₅:0.02Eu²⁺ and Ca₂MgSiO₅:0.02Ce³⁺

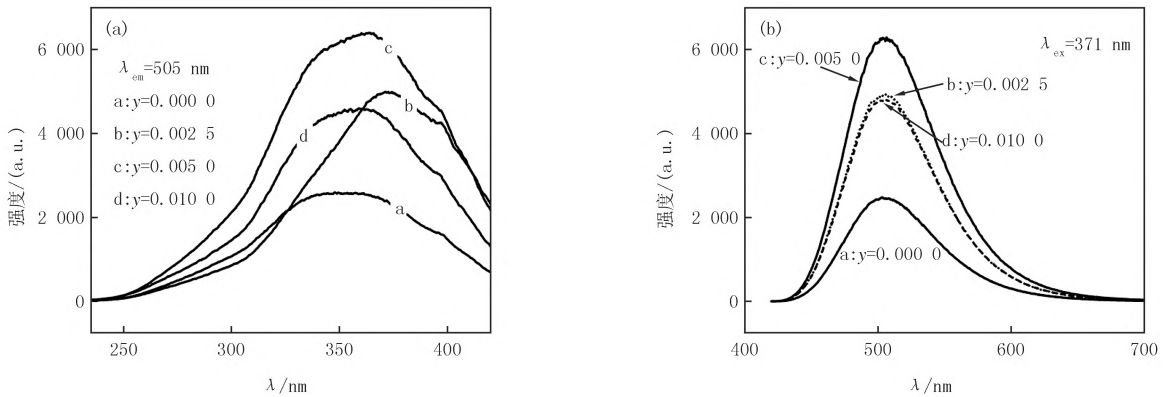


图4 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5:0.02\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$ 的激发光谱(a)和发射光谱(b)
Fig.4 Excitation(a) and emission(b) spectra of $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5:0.02\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$

3 结论

本文用溶胶-凝胶法合成了 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 以及 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ 系列发光材料.由实验结果可知, Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 双掺杂发光材料要比单掺 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 发光材料的激发光谱和发射光谱强度要强很多,少量 Ce^{3+} 的掺入可显著提高 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 样品的发射光谱强度,说明 Ce^{3+} 与 Eu^{2+} 在光转换过程中存在能量传递.综上可得, $\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ 共掺的 $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_5$ 的发光材料可把硅太阳能电池不能充分利用的紫外光转换为 450~650 nm 波段的可见光,在一定程度可有效提高硅太阳能电池转换效率.

参 考 文 献

- [1] 杨泽,张旺,沈越,等.下一代能源存储技术及其关键电极材料[J].物理化学学报,2016,32(5):1062-1071.
YANG Z,ZHANG W,SHEN Y,et al.Next-Generation Energy Storage Technologies and Their Key Electrode Materials[J].Acta Physico-Chimica Sinica,2016,32(5):1062-1071.
- [2] 张秀清,李艳红,张超,等.太阳能电池研究进展[J].中国材料进展,2014,7(33):436-441.
ZHANG X Q,LI Y H,ZHANG C,et al.Research Progress on Solar Cell[J].Materials China,2014,7(3):436-441.
- [3] SARK W V,MEIJERINK A,SCHROPP R E I.Nanotechnology for Photovoltaics 1st Edition.[M].USA:Taylor & Francis Group,2010:351-390.
- [4] 袁光辉,台玉萍,张永光. $\text{Ce}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$ 共掺 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 发光材料的合成及其近红外量子剪裁特性研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2019,47(5):85-90.
YUAN G H,TAI Y P,ZHANG Y G.Synthesis of $\text{Ce}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$ codoped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors and the near infrared quantum cutting performance investigation[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2019,47(5):85-90.
- [5] 朱芳,曹辉辉,娄朝刚,等.YAG:Ce 荧光粉对单晶硅太阳能电池的影响[J].可再生能源,2016,12(34):1762-1765.
ZHU F,CAO H H,LOU C G,et al.Effect of Ce-doped YAG phosphors on monocrystalline solar cells[J].Renewable Energy Sources,2016,12(34):1762-1765.
- [6] LIU X,QIU J.Recent advances in energy transfer in bulk and nanoscale luminescent materials:spectroscopy to applications[J].Chemical Society Reviews,2015,44:8714-8746
- [7] YU D,RABOUW F T,BOON W Q.Insights into the energy transfer mechanism in $\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ codoped YAG phosphors[J].Physical Review B,2014,90:126-132
- [8] 张云鹏,李永杰,陈观通,等. $\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{2+}$ 共掺 $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ 荧光粉发光特性及能量传递研究[J].人工晶体学报,2019,48(6):997-1002.
ZHANG Y P,LI Y J,CHEN G T,et al.Study on the luminescent properties and energy transfer of $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{2+}$ phosphor[J].Journal of Synthetic Crystals,2019,48(6):997-1002.
- [9] 张晓英,周梓良,杨伟光,等.掺 Eu^{2+} 蓝光长余辉材料发光性能影响因素[J].材料导报,2019,33(8):2497-2504.
ZHANG X Y,ZHOU Z L,YANG W G,et al.Factors Affecting the Luminescence Properties of Blue Long Afterglow Materials Doped with Eu^{2+} [J].Materials Reports,2019,33(8):2497-2504.

- [10] 宋振,何丽珠,刘泉林.Eu²⁺-Mn²⁺共掺T相硅酸盐荧光粉的制备与发光性能[J].稀有金属,2019,43(11):1243-1250.
SONG Z, HE L Z, LIU Q L. Synthesis and Luminescent Properties of Eu²⁺-Mn²⁺ Co-doped T-phase Silicate Phosphors[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(11): 1243-1250.
- [11] 朱汇,熊光楠.Eu²⁺在磷酸镧中的发光及Ce³⁺→Eu²⁺的能量传递[J].发光学报,2003,24(3):234-238
ZHU H, XIONG G N. Luminescence of Eu²⁺ and Energy Transfer from Ce³⁺ to Eu²⁺ in Lanthanum Phosphate[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2003, 24(3): 234-238.
- [12] SELVAGGIO G, CHIZHIK A, NIBLER R, et al. Exfoliated near infrared fluorescent silicate nanosheets for (bio) photonics[J]. Nature Communications, 2020, 11: 1495.
- [13] 王晓端,赵亚娟,张勇,等.Eu²⁺,Dy³⁺共掺杂碱土硅酸盐荧光粉的制备及性质[J].激光与光电子学进展,2017,54(10):374-381.
WANG X D, ZHAO Y J, ZHANG Y, et al. Preparation and Properties of Eu²⁺, Dy³⁺ co-doped Alkaline Earth Silicate Fluorescent Powders[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(10): 374-381.
- [14] 刘晓林,杨雪梅,陈建峰,等.下转换发光粉体SrAl₂O₇:Eu³⁺,Dy³⁺在硅太阳能电池中的应用[J].北京化工大学学报(自然科学版),2013,40(1):1-4.
LIU X L, YANG X M, CHEN J F, et al. Enhancing the performance of silicon solar cells by incorporation of down-converting SrAl₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2013, 40(1): 1-4.
- [15] 谢颖,肖林久,于维珂,等.Ca₂MgSiO₅:Eu,Ce绿色荧光粉及其制备方法 CN 102399553 A[P].2012-04-04.
- [16] ZHANG X L, HE H, LI Z S, et al. Photoluminescence studies on Eu²⁺ and Ce³⁺-doped Li₂SrSiO₄[J]. Journal of Luminescence, 2008, 128: 1876-1879.
- [17] UITERT L G V. Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1967, 114: 1048-1053.
- [18] YU H, LAI Y W, GAO G M, et al. Photoluminescence and energy transfer studies on Eu²⁺ and Ce³⁺ co-doped SrCaSiO₄ for white light-emitting diodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 6635-6639.
- [19] LIN H, LIU X R, PUN E Y B. Sensitized luminescence and energy transfer in Ce³⁺ and Eu²⁺ codoped calcium magnesium chlorosilicate [J]. Optical Materials, 2002, 18: 397-401.

Preparation and luminescent performance of the Eu²⁺, Ce³⁺ codoped Ca₂MgSiO₅ materials

Yan Fengqiao, Zhou Xuecai, Zhou Lili, Feng Xianqi

(School of Engineering, Yanching Institute of Technology, Langfang 065201, China)

Abstract: The novel luminescent materials of Ca₂MgSiO₅:Eu²⁺,Ce³⁺ were successfully prepared through sol-gel method, and the structure and luminescent properties of samples were characterized and analyzed with X-Ray diffraction and fluorescence spectrophotometer. The results indicated that the resultant co-doping samples owned the similar spectral characters with that of Ca₂MgSiO₅:xEu²⁺ and the incorporation of Ce³⁺ could significantly enhance the characteristic luminescence intensity of samples of Ca₂MgSiO₅:xEu²⁺ with an obvious red-shift of excitation spectrum. The maximum emission peak locating at 505 nm of Ca₂MgSiO₅:0.02Eu²⁺,0.005Ce³⁺ samples suggested that the materials have a strong responsiveness in the visible-light region. The light convert capability of Ca₂MgSiO₅:0.02Eu²⁺,0.005Ce³⁺ samples could effectively reduce the energy loss arose from the mismatch between the solar cell spectra and the bandgap of battery materials and significantly enhanced the photoelectric conversion efficiency of solar cells.

Keywords: sol-gel methods; luminescent materials; excitation spectrum; emission spectrum; silicon solar cells

[责任编辑 赵晓华 陈留院]