



多面体共替代对 $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 晶体结构和发光颜色的影响

王庆玲 迪拉热·哈力木拉提 沈玉玲 艾尔肯·斯地克

Effect of polyhedral co-substitution on the crystal structure and luminescence color of  $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$

Wang Qing-Ling Dilare·Halimulati Shen Yu-Ling Aierken·Sidike

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 100701 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182272

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182272>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

(1-x)Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+xCa<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>陶瓷合成及其光电性能

(1-x)Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+xCa<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics and their photo-electric characteristics

物理学报. 2018, 67(15): 154203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180954>

钙钛矿锰氧化物(La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>4</sub>/3Sr<sub>5</sub>/3Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x=0, 0.025) 磁性和输运性质研究

Magnetic and transport properties of perovskite manganites (La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>4</sub>/3Sr<sub>5</sub>/3Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x=0, 0.025) polycrystalline samples

物理学报. 2015, 64(6): 067501 <https://doi.org/10.7498/aps.64.067501>

实验优化设计Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>的合成及长余辉特性

Synthesis and long afterglow characteristics of Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> by experimental optimization design

物理学报. 2019, 68(5): 053301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182015>

In<sub>2</sub>N高共掺浓度和择优取向对ZnO最小光学带隙和吸收光谱的影响

Effect of In<sub>2</sub>N heavy co-doping and preferred orientation on the optical band gap and absorption spectrum of ZnO

物理学报. 2015, 64(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.067101>

新型电子俘获型材料β-Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>长余辉和光激励发光性能的研究

Long persistent and photo-stimulated luminescence properties of β-Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> phosphors

物理学报. 2015, 64(1): 017802 <https://doi.org/10.7498/aps.64.017802>

Al<sup>3+</sup>/Mo<sup>6+</sup>双离子取代ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>中Zr<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>实现近零膨胀

Substitutions of dual-ion Al<sup>3+</sup>/Mo<sup>6+</sup> for Zr<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> in ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> for realizing near-zero thermal expansion

物理学报. 2017, 66(7): 076501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.076501>

# 多面体共替代对 $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7$ : $\text{Eu}^{2+}$ 晶体结构和发光颜色的影响\*

王庆玲 迪拉热·哈力木拉提 沈玉玲 艾尔肯·斯地克†

(新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆矿物发光材料及其微结构实验室, 新型光源与微纳光学实验室, 乌鲁木齐 830054)

(2018年12月26日收到; 2019年3月6日收到修改稿)

采用高温固相法合成  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7$ : 2% $\text{Eu}^{2+}$  荧光粉完全固溶体, 利用 X 射线衍射、光致发光光谱和光学显微镜进行晶体结构和发光性能的研究.  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  和  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  同构化合物中包含  $[\text{MgO}_4]$ 、 $[\text{SiO}_4]$  和  $[\text{AlO}_4]$  四面体, 较大体积的  $[\text{MgO}_4]$  和较小体积的  $[\text{SiO}_4]$ , 共同替代体积相似的  $[\text{AlO}_4]$ , 导致  $[(\text{Si}/\text{Al})\text{O}_4]$  收缩和  $[(\text{Mg}/\text{Al})\text{O}_4]$  膨胀, 晶胞参数  $c$  减少,  $a$  和  $V$  增大, 使  $\text{Eu}^{2+}$  周围的环境发生改变, 晶体场劈裂程度减小, 发射峰位从 503 nm 蓝移至 467 nm, 实现发光光谱从绿色 (0.2384, 0.3919) 到蓝色 (0.1342, 0.1673) 的转变. 当  $x$  为 0 时, 发射峰的半高宽为 120 nm,  $x$  从 0.25 增加到 1 时, 半高宽由 89 nm 逐渐减小至 50 nm, 多面体的替代会改变荧光粉的发光性能.

**关键词:**  $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7$ , 光致发光, 共替代, 配位多面体

**PACS:** 07.60.-j, 06.60.Ei, 07.05.Hd

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182272

## 1 引言

稀土掺杂无机材料形成的荧光粉具有良好的化学和光学性能, 在发光二极管 (LEDs)、液晶显示器 (LCDs)、激光器等方面有广泛应用<sup>[1-4]</sup>. 为了拥有高质量的荧光粉, 世界各地正在大力优化现有材料, 固溶是优化材料的方法之一, 包括单离子替代、阴/阳离子替代或者共替代. 共替代是同时替换两种或多种阳离子、阴离子、复杂阴离子、其他基本单元或空位<sup>[5]</sup>. 晶体结构的同构为人工制备固溶体材料提供了可行性, 激活剂周围局部晶体场强度的改变, 已被用于发射光谱的调节, 优化荧光粉的发光性能, 并改善宿主的刚性<sup>[6]</sup>.

在众多矿物中, 黄长石化合物的一般化学式为  $\text{A}_2\text{BC}_2\text{X}_7$ .  $\text{A}(\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{La}^{3+}$  等) 可以是一价、二价或者三价, 可能会有 1 种或者 2 种不同的阳离

子格位;  $\text{B}(\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$  等) 和  $\text{C}(\text{Al}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$  等) 为三价或者四价的阳离子;  $\text{X}(\text{O}^{2-}, \text{F}^-, \text{S}^{2-}$  等) 为阴离子, 可供多种阴阳离子替换, 是当前一种有潜力的发光材料<sup>[7]</sup>. 离子或者多面体的替代, 需要选择一个对周围环境敏感的激活剂.  $\text{Eu}^{2+}$  离子 5d 电子的外层呈裸露状态, 对晶体对称性、原子配位、共价、键长、晶体场强度改变非常敏感, 因此利用  $\text{Eu}^{2+}$  电子结构特点, 可通过固溶体主体的化学成分的变化达到颜色可调<sup>[6,8]</sup>. 硅酸盐荧光粉的化学成分和晶体结构的修饰, 可以很容易得到颜色可调的硅酸盐荧光粉<sup>[9]</sup>. 例如 Dubey 等<sup>[10]</sup> 研究了  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  黄绿色荧光粉, 当  $\text{Mg}^{2+}$  取代  $\text{Sr}^{2+}$  离子,  $\text{Sr}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的发光颜色随着  $x$  的增加变为蓝色. 文献<sup>[11-13]</sup> 研究了  $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{SiO}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{SiO}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{SiO}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$  的发光性质. 这些都属于调节了等价阳离子, 使发光颜色改变. 然而, 第二配位球

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11464045) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: aierkenjiang@sina.com

的阳离子不等价替换也开始被广泛关注.

基于结构单元的定义和替换, 结构单元替换前后的化合价之和相等, 但每个替代组分的化合价不一定相等<sup>[14]</sup>. Lu 等<sup>[15]</sup>和 Tam 等<sup>[16]</sup>分别报道了  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ 和  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的制备方法和发光性质, 发射峰分别位于 500 nm 和 462 nm. 本文采用高温固相法, 以  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  为始端, 以  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  为终端, 得到  $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 完全固溶体. 以  $\text{Eu}^{2+}$  为激活剂形成的  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7$ : 2% $\text{Eu}^{2+}$ 固溶荧光粉, 固溶体中存在  $[\text{MgO}_4]$ 、 $[\text{SiO}_4]$  和  $[\text{AlO}_4]$  三种四面体, 虽然  $[\text{MgO}_4]^{6-}$ 、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$  和  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  基团的化合价不同, 当  $[\text{MgO}_4]^{6-}$  替代  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  替代  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  时会出现电荷失衡, 但基团同时替代会消除电荷失衡现象. 改变  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Si}^{4+}$  共替代  $\text{Al}^{3+}$  的浓度, 实现一系列颜色从绿色到蓝色可调谐荧光粉.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

试剂:  $\text{SrCO}_3$ (A.R.),  $\text{SiO}_2$ (99.99%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (A.R.),  $\text{MgO}$ (A.R.),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (99.9%) 药品均为上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产.

使用高温固相法, 两步合成  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7$ : 2% $\text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉. 首先, 按照化学计量比称取药品,  $x = 0$  时  $\text{SrCO}_3$ (0.8769 g),  $\text{SiO}_2$ (0.1802 g),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.3058 g) 和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0.0105 g), 其他样品按照相应比例进行计算, 并把  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  和 1 时的样分别品标记为 A, B, C, D 和 E. 然后将称量好的药品放入玛瑙研钵中, 研磨 30 min, 混合均匀后置于刚玉坩埚. 在箱式电阻炉空气氛围中进行第一次煅烧, 以 5 °C/min 升温速率达到 800 °C 保温 6 h, 自然降至室温; 在玛瑙研钵中研磨 10 min, 进行二次煅烧, 以 3 °C/min 的升温速率在管式炉 90% $\text{N}_2$ —10% $\text{H}_2$  气氛中 1350 °C 保温 3 h, 待冷却至室温后再次研磨得到待测样品, 装袋备用.

### 2.2 仪器及参数

采用日本岛津 XRD-6100 型粉末衍射仪进行物相鉴定. 测试条件如下: X 光源为  $\text{Cu-K}\alpha$  射线 (波长  $\lambda = 0.15406$  nm), 工作电压为 40 kV, 工作

电流为 30 mA, 扫描步速为 5°/min, 采用连续扫描模式,  $2\theta$  范围为 10°—70°, 其中粉晶结构精修的 X 射线衍射 (XRD) 数据采用步进扫描模式, 步速为 0.02°/min, 每步停留 5 s,  $2\theta$  范围 10°—80°, 用 GSAS 软件对样品晶体结构进行精细修正, Diamond 软件绘制晶体结构图. 用日本 TS2-LS 光学显微镜观察发光颜色, 用英国爱丁堡 FLS920 型稳态/瞬态荧光光谱仪测量样品的激发、发射光谱, 其测量范围为 260—650 nm, 在测量过程中用 450 W 氙灯 (UshioUXL-500D) 作为激发光源, 根据实验需求选取适当滤光片放置在光栅入口处以消除激发光源的杂散光. 色坐标用 CIE1931 软件进行计算, 内量子效率是使用日本滨松 C11347 量子效率仪测试.

## 3 结果

### 3.1 结构分析

图 1(a) 为  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7$ : 2% $\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0.5$ ) 的 XRD 精修图, 精修的标准数据卡片为  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (PDF #38-1333). 图中“×”表示测量衍射数据, 红色线为计算出的衍射数据, 绿色的垂直线代表模拟衍射峰位置, 蓝色线表示测量值与计算值之间的偏差. 样品的剩余因子值为  $R_p = 12\%$ ,  $R_{wp} = 15\%$ ,  $V = 323.55(7) \text{ \AA}^3$ ,  $a = b = 7.8303(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2769(7) \text{ \AA}$ . 图 1(b) 是  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7$ : 2% $\text{Eu}^{2+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 荧光粉的 XRD 衍射图, 所有样品均维持四方晶系结构 (空间群  $P-421m$ ). 在放大局部  $2\theta$  角度 15°—23°, 可以看出随着  $x$  的增加, (110) 和 (111) 晶面向低角度偏移, 而 (001) 晶面向高角度偏移.

随着阳离子替换浓度的增加, XRD 从  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (PDF #38-1333) 完全变为  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (PDF #75-1736), 说明获得了一个完全固溶体. 这可以用取代离子与被取代离子的半径差来解释, 大半径的  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r = 0.57 \text{ \AA}$ ,  $CN = 4$ ) 和小半径的  $\text{Si}^{4+}$  ( $r = 0.26 \text{ \AA}$ ,  $CN = 4$ ) 共同替代  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0.39 \text{ \AA}$ ,  $CN = 4$ ) 改变了晶胞参数, 用四方晶系面间距  $d_{hkl}$  与晶面组 ( $hkl$ ) 的关系公式<sup>[17]</sup>

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

计算晶胞参数, 其变化曲线如图 1(c), 随  $x$  的增加,  $a$  和  $V$  在增大,  $c$  在减小, 表明晶胞在不同方向膨

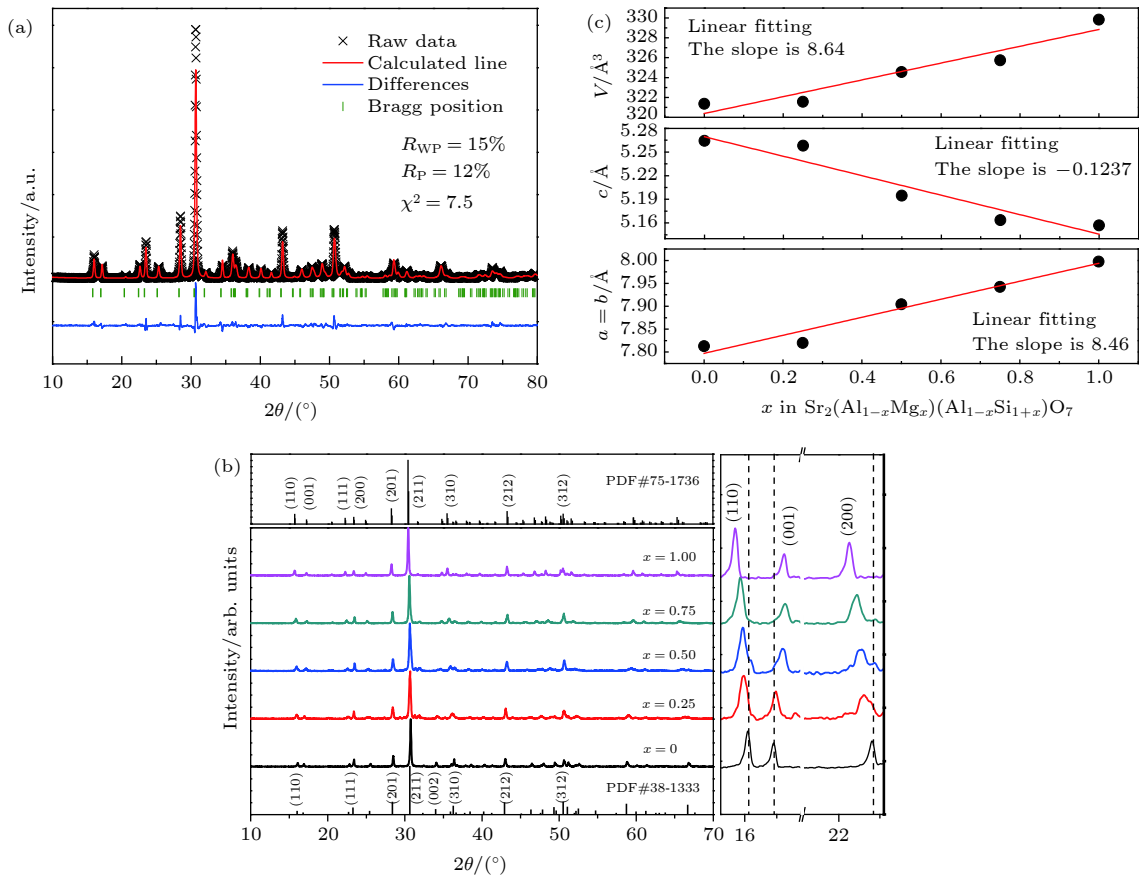


图 1 (a) 样品 C 的 XRD 精修图谱; (b)  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\%\text{Eu}^{2+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 荧光粉的 XRD 图谱和  $2\theta$  范围为  $15^\circ$ — $23^\circ$  的峰位移动放大图; (c) 晶胞参数随浓度  $x$  变化曲线图

Fig. 1. (a) Rietveld refinement of C; (b) XRD patterns of the  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\%\text{Eu}^{2+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), the right inset is the magnified XRD patterns for  $2\theta$  region from  $15^\circ$  to  $23^\circ$ ; (c) give the cell parameters ( $a/b$ ,  $c$ ) and volume ( $V$ ), respectively, as a function of  $x$  concentration.

胀, 多面体  $[\text{MgO}_4]$  和  $[\text{SiO}_4]$  替代  $[\text{AlO}_4]$  会引起晶格失真.

### 3.2 $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\%\text{Eu}^{2+}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) 光致发光光谱分析

图 2 为  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\%\text{Eu}^{2+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 荧光粉的归一化激发光谱. 在 503 nm 波长监测下, 荧光粉的激发光谱在 260—420 nm 范围有两个宽带组成, 峰值分别位于 287 nm 和 365 nm, 对应  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^7 \rightarrow 4f^65d$  跃迁.  $[\text{MgO}_4]$  和  $[\text{SiO}_4]$  共同替代  $[\text{AlO}_4]$  时没有影响激发光谱的形状.

图 3(a) 是在 365 nm 波长激发下, 使用光学显微镜拍摄 A, C, E 样品的荧光图像, 荧光粉颗粒的发光颜色从绿色转变为蓝色. 图 3(b) 是  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\%\text{Eu}^{2+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 归一化发射光谱图. 随着  $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{MgO}_4]$  替代  $[\text{AlO}_4]$  多面体浓度的增大, 发射峰从 503 nm 蓝移至 467 nm,

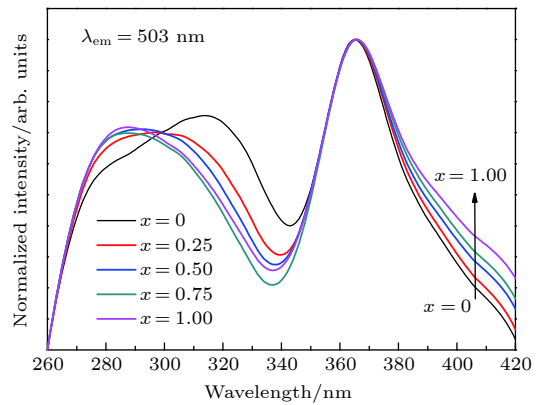


图 2  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\%\text{Eu}^{2+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 荧光粉的归一化激发光谱

Fig. 2. Normalized excitation spectra of  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\%\text{Eu}^{2+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) phosphors.

这主要归因于第二配位球的配位多面体替换导致发光中心晶体场发生了变化.  $x = 0$  时的发射光谱在 400—650 nm 范围内有一个很宽的发射带, 半高宽为 120 nm, 多面体替换的进一步增加, 发射带



的半高宽明显变小,  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  和  $1$  时样品的发射峰在  $470 \text{ nm}$  左右, 发射峰的位置几乎没有变化, 半高宽由  $89 \text{ nm}$  逐渐减小至  $50 \text{ nm}$ .

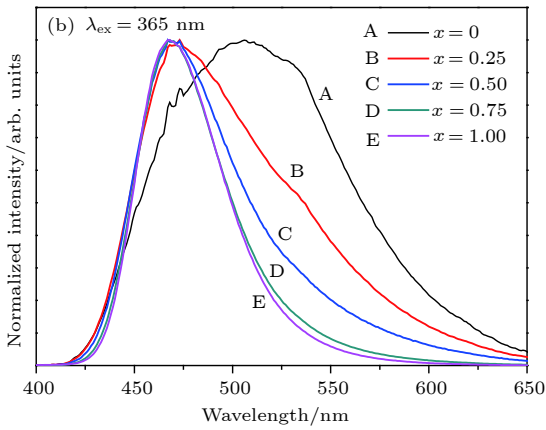
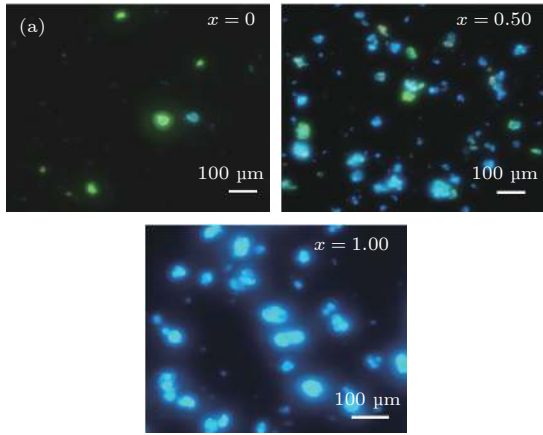


图 3 (a), (b) 在波长  $365 \text{ nm}$  激发下样品 A, C, E 的光学显微镜图像和  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\% \text{Eu}^{2+} (0 \leq x \leq 1)$  荧光粉的归一化发射光谱

Fig. 3. (a) Optical microscope image of A, C, E excited at a wavelength of  $365 \text{ nm}$  and (b) normalized emission spectra of  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\% \text{Eu}^{2+} (0 \leq x \leq 1)$  phosphors under  $365 \text{ nm}$  UV light excitation.

### 3.3 色坐标

图 4 是用 CIE1931 软件计算  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\% \text{Eu}^{2+} (0 \leq x \leq 1)$  荧光粉在  $365 \text{ nm}$  波长激发下发射光谱的色坐标.  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  的色坐标分别为  $(0.24, 0.39), (0.20, 0.30), (0.17, 0.23), (0.14, 0.19), (0.13, 0.16)$ . 图 4 插图是在近紫外灯  $365 \text{ nm}$  照射下的实物照片, 可以看出颜色从绿色转变为蓝色.  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\% \text{Eu}^{2+} (0 \leq x \leq 1)$  荧光粉的发射波长、色坐标和  $365 \text{ nm}$  波长下的内量子效率对比结果如表 1 所示.

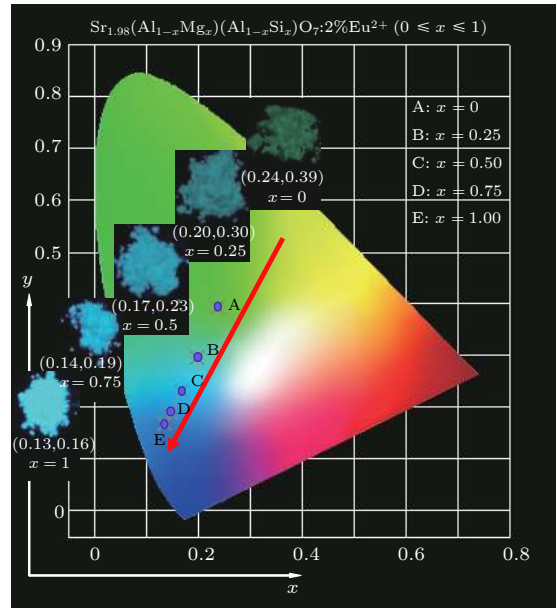


图 4  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\% \text{Eu}^{2+} (0 \leq x \leq 1)$  在  $365 \text{ nm}$  激发波长下的色坐标 (插图为实物照片)

Fig. 4. Color coordinates of  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\% \text{Eu}^{2+} (0 \leq x \leq 1)$  under  $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$  in the CIE chromaticity diagram (the insets show the corresponding digital photos).

表 1  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\% \text{Eu}^{2+} (0 \leq x \leq 1)$  荧光粉发射波长的半高宽, 色坐标值和内量子效率

Table 1. The PL bands, color coordinate value, and internal quantum efficiency of  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\% \text{Eu}^{2+} (0 \leq x \leq 1)$  phosphors.

样品	发射光谱		色坐标		IQY
	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	FWHM/nm	$x$	$y$	
A	503	120	0.2384	0.3919	4.3%
B	472	89	0.1972	0.2951	6.1%
C	470	61	0.1675	0.2312	7.3%
D	468	54	0.1463	0.1873	9.0%
E	468	50	0.1342	0.1673	23%

## 4 讨论

图 5 表示在  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\% \text{Eu}^{2+} (0 \leq x \leq 1)$  荧光体系中,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$  时发光中心局部环境的变化. 以激活剂  $\text{Eu}^{2+}$  为中心, 与其最邻近的原子称为第一配位球, 次近邻的原子为第二配位球. 第一配位球是 8 个 O 原子直接与  $\text{Eu}^{2+}$  相连, 构成  $[\text{EuO}_8]$  多面体. 第二配位球为  $\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$  和  $\text{Si}^{4+}$ , 并与邻近的 O 原子形成配位多面体  $[\text{MgO}_4], [\text{AlO}_4], [\text{SiO}_4]$ , 多面体

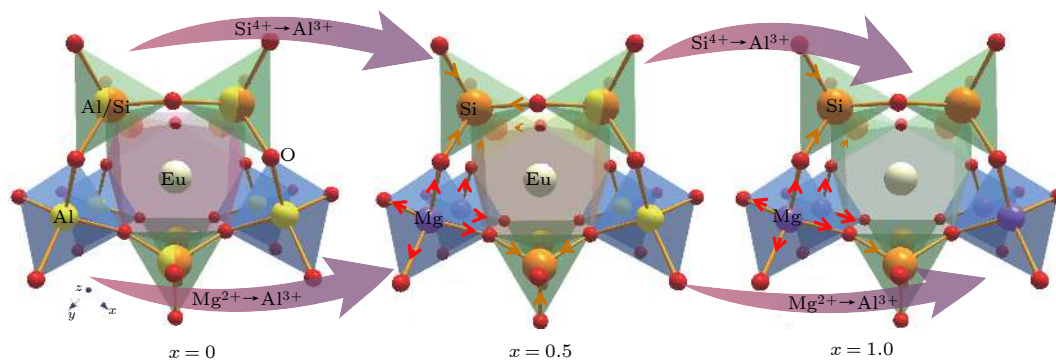


图 5 在荧光粉  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\%\text{Eu}^{2+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 中, 随着  $x$  的增加, 多面体  $[(\text{Si}/\text{Al})\text{O}_4]$  的收缩和多面体  $[(\text{Mg}/\text{Al})\text{O}_4]$  的膨胀对发光中心多面体的扭曲

Fig. 5. Increasing of  $x$  leads to polyhedral  $[(\text{Si}/\text{Al})\text{O}_4]$  shrinkage and polyhedral  $[(\text{Mg}/\text{Al})\text{O}_4]$  expansion distortion the luminescent center polyhedron of  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\%\text{Eu}^{2+}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) phosphors.

通过共用一个氧原子相互连接. 随着四面体替换浓度的增加, 大半径的  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r = 0.57 \text{ \AA}$ ,  $\text{CN} = 4$ ) 取代小半径的  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0.39 \text{ \AA}$ ,  $\text{CN} = 4$ ) 会使四面体膨胀, 小半径的  $\text{Si}^{4+}$  ( $r = 0.26 \text{ \AA}$ ,  $\text{CN} = 4$ ) 会取代大半径的  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0.39 \text{ \AA}$ ,  $\text{CN} = 4$ ) 使四面体收缩. 第二配位球所形成的配位多面体的替代引起 Eu 周围环境的变化, 导致发射光谱出现蓝移现象.

以往的研究表明, 多面体畸变程度增加可能也会增加晶体场的劈裂<sup>[18]</sup> 如 Kristin 等<sup>[19]</sup> 报道  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$  随着 Sr 浓度的增加, 畸变增加导致晶体场劈裂产生红移. Xia 等<sup>[14]</sup> 研究  $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7\text{Eu}^{2+}$  的光致发光, 随着  $x$  的增加,  $[(\text{Ca}/\text{Eu})\text{O}_8]$  扭曲度增大, 改变了 5d 能级劈裂程度, 使发射光谱红移. 而本文发现光致发光却向能量高的方向移动. 光致发光中的这种能量偏移可能归因于由晶格膨胀引起的 5d 轨道的晶体场分裂的减少<sup>[19]</sup>.  $\text{Eu}^{2+}$  在  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7$  中为 8 个氧原子的配位环境. 基于晶体场劈裂理论, 根据等 (2) 式<sup>[20]</sup>

$$D_q = \frac{1}{6} Z e^2 \frac{r^4}{R^5}, \quad (2)$$

这里  $D_q$  代表 5d 能级劈裂程度,  $R$  是中心离子与配体之间键长,  $Z$  是阳离子的化合价,  $e$  代表电子电荷,  $r$  是 d 波函数的半径.  $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{MgO}_4]$  替代  $[\text{AlO}_4]$  多面体浓度的增大, 计算  $[\text{EuO}_8]$  多面体中  $\text{Eu}^{2+}$  的劈裂程度,  $e$ ,  $r$ ,  $Z$  都是相等的,  $D_q$  正比于  $1/R^5$ . 在  $[\text{EuO}_8]$  多面体中,  $x = 0$  ( $R = 2.669 \text{ \AA}$ ) 时的 Eu—O 键长小于  $x = 1$  ( $R = 2.674 \text{ \AA}$ ) 时的键长, 5d 能级劈裂减小, 光谱从 503 nm 蓝移至 467 nm, 如图 6.

## 5 结 论

本文采用高温固相法, 以  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  为始端、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  为终端、 $\text{Eu}^{2+}$  为激活剂合成绿色到蓝色颜色可调的  $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ): 2%  $\text{Eu}^{2+}$  荧光粉.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  作为发光中心的第二配位球, 形成  $[\text{MgO}_4]$ 、 $[\text{SiO}_4]$  和  $[\text{AlO}_4]$  四面体, 当  $[\text{MgO}_4]$  和  $[\text{SiO}_4]$  共同替代  $[\text{AlO}_4]$  时, 呈现晶胞参数  $a$  和  $V$  增大,  $c$  减少的趋势, 使晶体结构发生了畸变, 导致  $\text{Eu}^{2+}$  的周围晶体场环境改变, 从而光颜色从绿色到蓝色有一个可控的调节, 配位多面体的共替代对研究颜色可调的荧光粉有很大帮助.

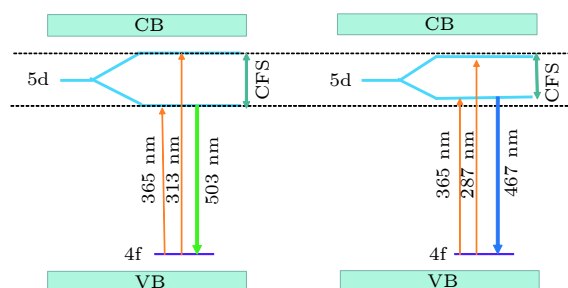


图 6  $\text{Eu}^{2+}$  的 5d 能级变化示意图, VB, CB 和 CFS 分别代表价带, 导带和晶体场劈裂

Fig. 6. Schematics of the changes in 5d energy levels of the activator. CFS, CB, and VB are crystal field splitting, the conduction band, and the valence band, respectively.

## 参考文献

- [1] Chen M Y, Xia Z G, Molokeev M S, Wang T, Liu Q L 2017 *Chem. Mater.* **29** 1430
- [2] Li S X, Wang L, Zhu Q Q, Tang D M, Liu X J, Cheng G F,

- Lu L, Taked T, Hirosaki N, Huang Z R, Xie R J 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 11219
- [3] Li S X, Wang L, Tang M M, Cho Y J, Liu X J, Zhou X T, Lu L, Zhang L, Taked T, Hirosaki N, Xie R J 2018 *Chem. Mater.* **30** 494
- [4] Xia Z G, Liu G K, Wen J G, Mei Z G, Balasubramanian M, Molokeev M S, Peng L C, Gu L, Miller D J, Liu Q L, Poeppelmeier K R 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 1158
- [5] Xia Z G, Poeppelmeier K R 2017 *Accounts Chem. Res.* **50** 1222
- [6] Ji H P, Huang Z H, Xia Z G, Molokeev M S, Atuchin V V, Fang M H, Liu Y G 2015 *J. Phys. Chem.* **119** 2038
- [7] Xia Z G, Liu Q 2016 *Prog. Mater. Sci.* **84** 59
- [8] Ye S, Xiao F, Pan Y X, Ma Y Y, Zhang Q Y 2011 *Mat. Sci. Eng. R.* **71** 1
- [9] Shang M M, Liang S S, Qu N R, Lian H Z, Lin J 2017 *Chem. Mater.* **29** 1813
- [10] Dubey S, Deshmukh P, Satapathy S, Singh M K, Gupta P K 2016 *Luminescence* **32** 839
- [11] Zhao Y W, Su Q S, Zhang C, An S L 2016 *Chinese Rare Earths* **37** 85 (in Chinese) [赵永旺, 苏全帅, 张超, 安胜利 2016 *稀土* **37** 85]
- [12] Zhao Y W, Zhang C, Zhao G W, An S L 2017 *Chinese Rare Earths* **38** 87 (in Chinese) [赵永旺, 张超, 赵文广, 安胜利 2017 *稀土* **38** 87]
- [13] Shuang Y M, Zhu F L, Wang J D 2008 *J. Func. Mater.* **39** 1078
- [14] Xia Z G, Ma C G, Molokeev M S, Liu Q L, Rickert K, Poeppelmeier K R 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 12494
- [15] Lu F C, Bai L J, Dang W, Yang Z P, Lin P 2015 *ECS J. Solid State Sc.* **4** 27
- [16] Tam T T H, Hung N Y, Lien N D K, Kien N D T, Huy P T 2016 *Sci. Adv. Mater.* **1** 204
- [17] Liang J K 2003 *Determination of Crystal Structure by Powder Diffraction* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p78 (in Chinese) [梁敬魁 2011 粉末衍射法测定晶体结构(上册)(北京:科学出版社) 第78页]
- [18] Denault K A, George N C, Paden S R, Brinkley S, Mikhailovsky A A, Neufeind J, DenBaars S P, Seshadri R J 2012 *Mater. Chem.* **22** 18204
- [19] Denault K A, Brgoch J, Gaultois M W, Mikhailovsky A, Petry R, Winkler H, DenBaars S P, Seshadri R 2014 *Chem. Mater.* **26** 2275
- [20] Guo Y, Park S H, Choi B C, Jeong J H, Kim J H 2018 *J. Alloy. Compd.* **742** 159

# Effect of polyhedral co-substitution on the crystal structure and luminescence color of $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: \text{Eu}^{2+*}$

Wang Qing-Ling   Dilare·Halimulati   Shen Yu-Ling   Aierken·Sidike †

(Key Laboratory of Mineral Luminescent Material and Microstructure of Xinjiang, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

( Received 26 December 2018; revised manuscript received 6 March 2019 )

## Abstract

A series of  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\%\text{Eu}^{2+}$  phosphors is prepared by the high-temperature solid-state reaction method, the crystal structures and luminescent properties of the prepared phosphors are investigated by measuring the X-ray diffraction, luminescent spectra and optical microscope. The isomorphous compounds of  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  contain tetrahedra including  $[\text{MgO}_4]$ ,  $[\text{SiO}_4]$  and  $[\text{AlO}_4]$ . Although the valences of the  $[\text{MgO}_4]^{6-}$ ,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  and  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  groups are different, the charge imbalance occurs when the  $[\text{MgO}_4]^{6-}$  and  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  substitutes of  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  and  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , respectively. While the groups are co-substituted, the charge imbalance disappears. And the larger volume of  $[\text{MgO}_4]$  and the smaller volume of  $[\text{SiO}_4]$  together replaces the similar volume of  $[\text{AlO}_4]$ , resulting in the decrease of  $[(\text{Si}/\text{Al})\text{O}_4]$  and increase of  $[(\text{Mg}/\text{Al})\text{O}_4]$ . Moreover, the decrease of unit cell parameters  $c$  and the increase of  $a$  and  $V$  due to the increased replacement of  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0.57 \text{ \AA}$  for  $CN = 4$ ) by  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.39 \text{ \AA}$  for  $CN = 4$ ) and  $\text{Si}^{4+}$  ( $0.26 \text{ \AA}$  for  $CN = 4$ ) by  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.39 \text{ \AA}$  for  $CN = 4$ ) cause the ambient temperature to change, the crystal field splitting of the  $\text{Eu}^{2+}$  cation to be weakened, and the emission spectra to be blue-shifted from  $503 \text{ nm}$  to  $467 \text{ nm}$ , which are closely related to the local coordination environment of the  $\text{Eu}^{2+}$ , in addition, this reveals that the emission color of this series of phosphors can be tuned from green with color coordinate (0.2384, 0.3919) to blue (0.1342, 0.1673) by adjusting the chemical compositions via the  $[\text{MgO}_4]^{6-}$  and  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  groups' co-substitution for  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . The full width at half maximum of emission band is  $120 \text{ nm}$  when  $x = 0$ , the photoluminescence emission width decreases monotonically from  $89$  to  $50 \text{ nm}$  as  $x$  is increased from  $0.25$  to  $1$ . In other words, the full width at half maximum of emission band exhibits a decreasing trend. The internal quantum efficiency is enhanced with increasing  $x$  in  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: 2\%\text{Eu}^{2+}$  phosphors. These results verify that the groups' substitutions are enhanced with polyhedron changing in the solid solutions and contribute largely to the luminescence properties of the phosphor.

**Keywords:**  $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7$ , photoluminescence, co-substitution, coordinating polyhedron

**PACS:** 07.60.-j, 06.60.Ei, 07.05.Hd

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182272

\* Project supported by the National Science Foundation of China (Grant No. 11464045).

† Corresponding author. E-mail: aierkenjiang@sina.com