

Sr_{2-x-y}Al₂SiO₇ : x%Sm³⁺, y%Li⁺ 荧光粉的合成与发光特性研究

王庆玲, 迪拉热·哈力木拉提, 沈玉玲, 何久洋, 艾尔肯·斯地克*

新疆师范大学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, 新疆 乌鲁木齐 830054

摘要 硅铝酸盐由于其化学性质稳定、原材料易得, 是发光材料的一种有效基质, 所以受到广泛关注。其中, 硅铝酸锶(Sr₂Al₂SiO₇)属于四方晶系, 具有稳定的晶体学结构。Sm³⁺作为一种常用的激活剂, 其特征峰在波段 300~750 nm 内都有分布, 有些特征激发峰位于近紫外光区, 在近紫外区有强的吸收。因此, 以 Sr₂Al₂SiO₇ 为基质、Sm³⁺ 为激活剂可以制备出符合 LED 要求的红色荧光粉。本工作采用高温固相法合成一系列 Sr_{2-x-y}Al₂SiO₇ : x%Sm³⁺, y%Li⁺ 荧光粉。通过 X 射线衍射(XRD)、光致荧光光谱(PL)、绝对量子效率测量系统对样品的晶体结构、发光特性以及内量子效率进行表征和测量, 并且对样品的 XRD 进行精修, 色纯度计算。结果表明: 合成样品均为单相 Sr₂Al₂SiO₇, 掺杂 Sm³⁺ 和电荷补偿剂 Li⁺ 后, 没有引起相变。相对于其他阳离子 Sm³⁺ ($r=1.079 \text{ \AA}$)、Li⁺ ($r=0.920 \text{ \AA}$) 的半径与 Sr²⁺ ($r=1.260 \text{ \AA}$) 半径最为相近, 因此更容易替代 Sr²⁺ 的格位, 并且两种离子半径比 Sr²⁺ 小而使得样品晶体结构参数 a , b , c 和 v 逐渐减小。样品的最佳激发峰在 403 nm 处, 相比于 Ca₃Y₂(Si₃O₉)₂ : Sm³⁺ 的激发峰出现了 3 nm 蓝移, 表明样品在近紫外光下有较强的吸收, 这种长紫外波长的光有利于在照明领域的应用。在 403 nm 近紫外光激发下, 可以看出, 在 500~750 nm 范围内, Sm³⁺ 的发射峰位于 564 nm(⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}), 601 nm(⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}), 648 nm(⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}) 和 713 nm(⁴G_{5/2}→⁶H_{11/2}), 其中 601 nm 发射峰强度最大, 使样品呈现强烈的橙红色光。发射峰在 607 与 618 nm 处出现劈裂现象, 是因为晶体场的相互作用引起了能级劈裂。单掺 Sm³⁺ 的发射光谱强度随着浓度的增加先增大后减小, 当掺杂浓度为 2% 时发光强度最大。利用 Blasse 提出的能量传递临界距离公式, 计算得出临界距离 $R_c \approx 19.734 \text{ \AA}$, 从而说明了浓度猝灭原因是 Sm³⁺ 之间的多级相互作用。根据 Dexter 理论, 计算出多极相互作用函数 $\theta \approx 6$, 表明 Sr_{2-x}Al₂SiO₇ : x%Sm³⁺ 的浓度猝灭机理是电偶极-电偶极($d-d$)相互作用。为进一步提高发光强度, 掺杂了电荷补偿剂 Li⁺, 使晶体内部电荷达到平衡。实验结果表明, Li⁺ 最佳掺杂浓度为 2%, 与未加入电荷补偿剂相比, 发光强度提高了 2 倍并测试其内量子效率为 43.6%。荧光粉色坐标均在 (0.60, 0.39) 附近, 位于橙红色区域, 具有较高色纯度(约 92.2%)。该荧光粉在三基色白光 LED 中的红色成分有应用潜力。

关键词 Sr₂Al₂SiO₇ : Sm³⁺; Li⁺; 电荷补偿剂 Li⁺; 橙红色荧光粉

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1013-05

引言

白色发光二极管(WLED)与荧光灯、金属卤化物灯、高压钠灯和白炽灯等传统照明光源相比具有高效节能、绿色环保、体积小、质量轻、寿命长、发热少等优点, 被认为是 21 世纪新光源的主流^[1]。目前商品化白光 LED 产品的主要实现形式是蓝光芯片+黄色荧光粉, 因为缺乏红色和绿色成分, 这种混合白光显色指数差, 色温高^[2]。因此, 研究由近紫外(n-UV, 350~420 nm)有效激发的红色荧光粉具有重要

意义。在众多的镧系离子中, 具有 4f⁵ 构型的三价钐(Sm³⁺)离子已经被广泛研究。Sm³⁺ 在紫外-可见光区具有强的吸收, 呈现出强烈的橙红色^[3]。鉴于 Sm³⁺ 在~400 nm 处的主要激发峰与近紫外 N-UV LED 芯片发射之间匹配良好, 近几年来用于白光发光二极管的新型 Sm³⁺ 激活无机荧光粉的研究快速发展^[4-7], 例如 Sr₃BSi₂O₈ : Sm³⁺, Ba₃Sc(PO₄)₃ : Sm³⁺, NaCaAlPO₄F₃ : Sm³⁺, β-LiAlSiO₄ : Sm³⁺ 等。因此 Sm³⁺ 掺杂的橙红色荧光粉在光学材料中显示出潜在的应用价值。

铝酸盐, 因其化学稳定性、热稳定性良好, 显色性高,

收稿日期: 2018-09-01, 修订日期: 2019-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(11464045), 新疆师范大学教育厅重点实验室招标课题(KWFG1704)资助

作者简介: 王庆玲, 女, 1992 年生, 新疆师范大学物理与电子工程学院硕士研究生 e-mail: 284997075@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: aierkenjiang@sina.com

易合成、成本低等优点而受人们的青睐。与其他铝酸盐化合物相比, 铝黄长石 $M_2Al_2SiO_7$ ($M=Ca, Sr$) 有着多种阳离子格位, 可供不同稀土离子替代, 成为当前有潜力的一种发光材料。2009 年 Li 等^[8] 合成 $Sr_2Al_2SiO_7: Ce^{3+}$ 蓝色荧光粉, 可被近紫外光有效激发, 并发出强的蓝光, 对于紫外光芯片基的白光发光二极管来说有较高的应用价值。2015 年 Sahu^[9] 制备了 $Sr_2Al_2SiO_7: Eu^{2+}$ 蓝绿色荧光粉, 结果表明该荧光粉可以应用于近紫外 LED。

本文采用传统高温固相法在空气中合成 $Sr_2Al_2SiO_7: Sm^{3+}$ 橙红色荧光粉。通过 Rietveld 结构精修方法对 $Sr_2Al_2SiO_7: Sm^{3+}$ 的物相组成、晶胞参数及原子的占位情况进行分析。在近紫外波长为 403 nm 激发下, 有强的橙红色 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (601 nm) 发光, 掺杂电荷补剂 Li^+ 使晶体内部电荷平衡, 荧光粉的发光强度有所提高。实验结果显示荧光粉色坐标均在 (0.60, 0.39) 橙红色区域附近, 并且有高的色纯度。

1 实验部分

1.1 试剂

$SrCO_3$ (A. R.), SiO_2 (99.99%), Al_2O_3 (A. R.), H_3BO_3 (99.99%), Sm_2O_3 (99.9%), Li_2CO_3 (A. R.) 药品均为上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

1.2 样品的制备

用高温固相法合成 $Sr_{2-x-y}Al_2SiO_7: x\%Sm^{3+}, y\%Li^+$ 系列荧光粉。首先按照化学计量比称取 $SrCO_3$ (0.868 0 g), SiO_2 (0.180 2 g), Al_2O_3 (0.305 8 g), H_3BO_3 (0.012 0 g) 和 Sm_2O_3 (0.010 4 g), Li_2CO_3 (0.002 2 g), 其他样品按照相应比例进行计算。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, 最后转移至箱式电阻炉在空气气氛中煅烧, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率达到 $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 3 h, 待冷却至室温后再次研磨, 装袋备用。

1.3 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 $Cu-K\alpha$ 射线 (波长 $\lambda=0.154\ 06\text{ \AA}$), 工作电压为 40KV, 工作电流为 30 mA, 扫描步速为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 采用连续扫描模式, 2θ 范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$, 其中粉晶结构精修的 XRD 数据采用步进扫描模式, 步速为 $0.02^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 每步停留 5 s, 2θ 范围 $10^\circ\sim 80^\circ$, 用 GSAS 软件对样品晶体结构进行精细修正。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 $300\sim 750\text{ nm}$, 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。量子效率用 HAMAMTSU C11347 绝对量子效率测量系统, 色坐标用 CIE1931 软件进行计算。

2 结果与讨论

2.1 样品的 X 射线衍射分析

$Sr_2Al_2SiO_7$ 沿 Z 轴的晶体结构图如图 1 所示。 Sr^{2+} 占据的是 $Sr_2Al_2SiO_7$ 结构中八配位 4e 格位, Al(1) 和 Al(2) 分别占据 2a 和 4e 格位。Al(2) 和 Si 原子在 $(Si/Al)O_4$ 四面体中心的占有率之比为 1:1。O1, O2 和 O3 分别占据 2c, 4e 和 8f 格位, 此外, 两个 $(Si/Al)O_4$ 四面体通过共享一个 O 原子连接形成 $(Al/Si)O_7$ 基团。这些基团通过 Al(1) 和 Sr 原子相互连接形成 $Sr_2Al_2SiO_7$ 的立体结构。

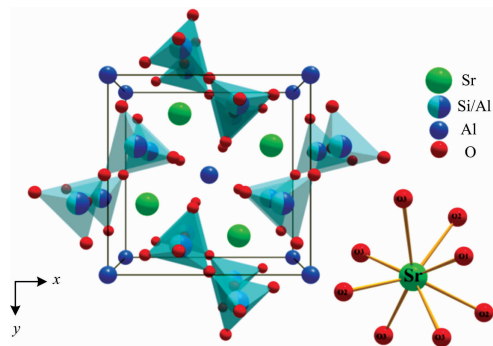


图 1 $Sr_2Al_2SiO_7$ 晶体结构

Fig. 1 Structure of $Sr_2Al_2SiO_7$

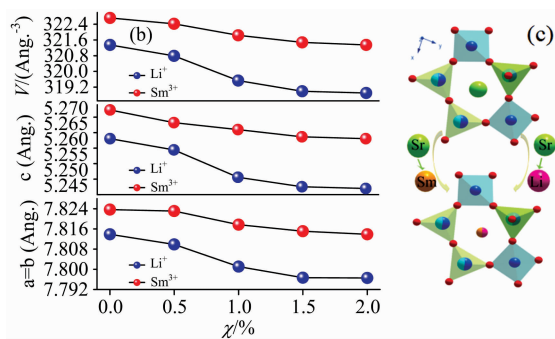


图 2 (a) 部分 $Sr_{2-x-y}Al_2SiO_7: x\%Sm^{3+}, y\%Li^+$ 样品的 X 射线衍射图谱及 (211) 晶面的 X 射线衍射图; (b) $Sr_{2-x-y}Al_2SiO_7: x\%Sm^{3+}, y\%Li^+$ 晶胞参数变化; (c) Sm^{3+}, Li^+ 取代 Sr^{2+} 过程的示意图

Fig. 2 (a) XRD patterns of $Sr_{2-x-y}Al_2SiO_7: x\%Sm^{3+}, y\%Li^+$ and the (211) crystal plane; (b) $Sr_{2-x-y}Al_2SiO_7: x\%Sm^{3+}, y\%Li^+$ changes in cell parameters; (c) Sm^{3+} and Li^+ instead of Sr^{2+}

图 2(a) 为部分 $Sr_{2-x-y}Al_2SiO_7: x\%Sm^{3+}, y\%Li^+$ ($0 \leq x \leq 2.5, 0 \leq y \leq 2.5$) 样品的 X 射线衍射图谱, 从图中可以发现所有的衍射峰与 PDF # 38-1333 ($Sr_2Al_2SiO_7$) 基本一致。表明制备的 $Sr_{2-x-y}Al_2SiO_7: x\%Sm^{3+}, y\%Li^+$ 荧光粉均为单相结构。配位数为 8 的 Sr^{2+}, Sm^{3+} 和 Li^+ 半径分别为 1.260, 1.079 和 0.920 \AA , Sm^{3+}, Li^+ 与 Sr^{2+} 的半径相近, 更容易占据 Sr^{2+} 的格位 [图 2(c)]。小半径的 Sm^{3+} 和 Li^+ 取代大半径的 Sr^{2+} 后导致晶胞收缩, 晶格参数减小 [如图 2(b)], 主峰 (211) 晶面逐渐向高角度偏移, 偏移越明显。随着 Sm^{3+}, Li^+ 浓度的增加逐渐向, 如图 2(a)。

图 3 为 $Sr_{1.96}Al_2SiO_7: 2\%Sm^{3+}, 2\%Li^+$ 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 $R_p = 11\%$, $R_{wp} = 14\%$, $\chi^2 = 5.96$ 。

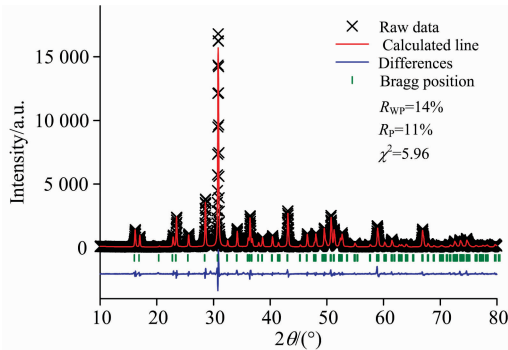


图 3 $\text{Sr}_{1.96}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}$ 的 XRD 精修图
Fig. 3 XRD patterns for Rietveld analysis of $\text{Sr}_{1.96}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}$

2.2 $\text{Sr}_{2-x}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\%\text{Sm}^{3+}$ 激发和发射光谱

图 4(a) 是 $\text{Sr}_{1.98}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}$ 的激发光谱(左)和发射光谱(右)。在监测波长为 601 nm 时, 样品在 300~500 nm 范围的激发光谱, 呈现出一系列尖锐的峰, 属于 Sm^{3+} 的基态 $^6H_{5/2}$ 到 $^3F_{7/2}$ (316 nm), $^3H_{9/2}$ (344 nm), $^4D_{5/2}$, $^6P_{5/2}$ (361 nm), $^4D_{1/2}$ (373 nm), $^4F_{7/2}$ (403 nm), $^4M_{19/2}$ (423 nm), $^4G_{9/2}$ (460 nm), $^4I_{13/2}$ (469 nm) 激发态的 $4f-4f$ 跃迁。激发光谱的最强峰位于 403 nm, 比 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ [10] 的相应值蓝移 3 nm, 表明样品在近紫外光下有较强的吸收。在 N-UV 为 403 nm 激发下, 波长范围 500~750 nm 的发射光谱由 4 个发射峰组成[图 4(a)(右)], 分别位于 564 nm(黄色), 601 nm(橙色), 648 nm(橙红色)和 713 nm(红色), 来源于 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ ($J = 5, 7, 9, 11$), 跃迁。在所有跃迁中, 601 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$) 附近发射强度最大, 呈现强烈橙红色, 并在晶体场的作用下产生了劈裂。由图 4(b)可知, 发射峰(601 nm)的发光强度随着 Sm^{3+} 浓度的增加出现先增加后减小的趋势, 当 $x = 2\%$ 时, 发光强度达到最大, 随后发生浓度猝灭。

利用 Blasse^[11] 提出的式(2), 可以算出 Sm^{3+} 之间发生能量传递的临界距离

$$R_c \approx 2 \left[\frac{3V}{4\pi X_c N} \right]^{1/3} \quad (1)$$

式中, X_c 是活化剂临界浓度, V 是精修后的晶胞体积, N 是晶胞中可被活化剂离子替代的阳离子数量。 $X_c = 0.02$, $V = 321.906 \text{ \AA}^3$, $N = 4$, 所得结果 $R_c \approx 19.734 \text{ \AA}$ 。由于 Sm^{3+} 之间距离大于 5 \AA , 所以该浓度猝灭属于 Sm^{3+} 之间多极相互作用。根据 Dexter 理论^[4], 如果能量传输发生在同一类原子之间, 那么相互作用的强度可以通过发射光谱的强度来确定。荧光粉中掺杂的活化剂离子浓度较大时, 样品的发光强度 I 与活化剂的浓度 x 之间的关系为

$$\lg(I/x) = c - (\theta/3)\lg x \quad (2)$$

式(2)中, c 为常数, θ 是多极相互作用函数, 取值为 6, 8, 10 分别对应电偶极-电偶极($d-d$)、电偶极-电四极($d-q$)、电四极-电四极($q-q$)相互作用。在近紫外 403 nm 激发下, 测得 $x \geq 0.005$ 时 601 nm 的发射强度, 做 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系图, 利用 Origin8.5 软件进行线性拟合, 如图 5 所示, 得到直线的斜率为 $-(\theta/3) = -2.01$, 即 $\theta \approx 6$, 说明 $\text{Sr}_{1.98}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}$ 的浓度猝灭机理是电偶极-电偶极($d-d$)相互作用。

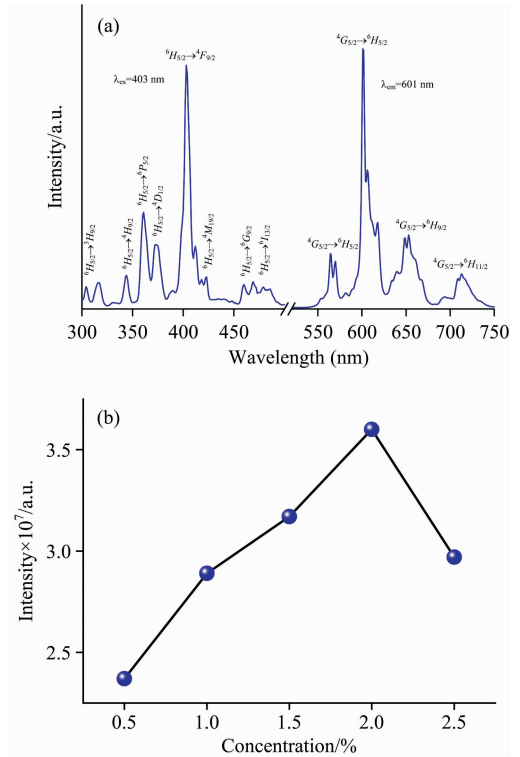


图 4 (a) $\text{Sr}_{1.98}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}$ 的激发光谱(左)和发射光谱(右); (b) 601 nm 发光强度随 Sm^{3+} 浓度变化折线图
Fig. 4 (a) PL excitation (left) and emission (right) spectra of $\text{Sr}_{1.98}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}$; (b) The line chart of luminescent intensity at 601 nm

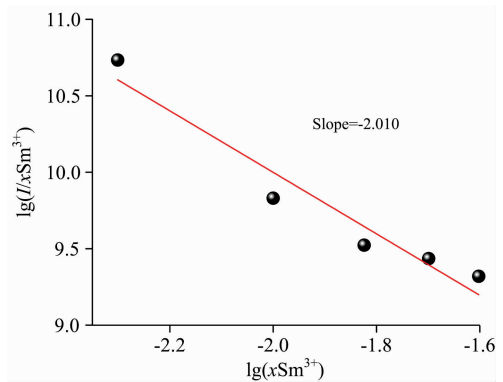


图 5 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Sm}^{3+}$ 中 Sm^{3+} 的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg(x)$ 的关系图
Fig. 5 Correlation between $\lg(I/x)$ and $\lg(I/x)$ for the $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Sm}^{3+}$ phosphor

2.3 $\text{Sr}_{1.98}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}, y\%\text{Li}^+$ 激发和发射光谱

图 6(a) 是荧光粉 $\text{Sr}_{1.98}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{1.96}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}, 2\%\text{Li}^+$ 的激发光谱(左)和发射光谱(右)。掺杂 Li^+ 对光谱形状和发射峰位置没有影响, 使发光强度有明显提高。图 6(b) 是 $2\%\text{Sm}^{3+}$ 发光带和掺杂 Li^+ 发射峰面积经过积分计算后获得的发光强度随着 Li^+ 掺入浓度的变化关系。可以看出当 Li^+ 的浓度为 2% 时提高强度最大, 与不掺 Li^+ 相比提高了 2 倍。其原因是引入电荷补偿剂使得晶体内部达到电荷平衡, 应力扩张减弱, 晶格匹配更好, 促进了 Sm^{3+} 更好地进入到基质晶格中, 形成稳定发光中心。

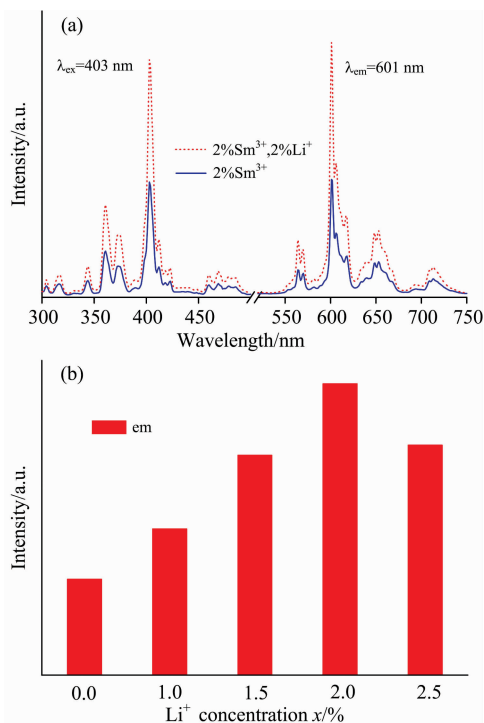


图 6 (a) $\text{Sr}_{1.98}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{1.96}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}, 2\%\text{Li}^+$ 的激发光谱(左)和发射光谱(右); (b) 不同浓度的 Li^+ 发射峰面积比

Fig. 6 (a) PL excitation (left) and emission (right) spectra of $\text{Sr}_{1.98}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}$ and $\text{Sr}_{1.96}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}, 2\%\text{Li}^+$; (b) Li^+ emission peak area ratio of different concentrations

从而使发光强度显著增强^[12]。

2.4 色坐标

图 7 显示了 $\text{Sr}_{1.96}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}, 2\%\text{Li}^+$ 荧光粉在波长 403 nm 激发下的色坐标, 色坐标均在 $(0.60, 0.39)$ 附近的橘红色区域, 并且插图为其在日光及近紫外 365 nm 波长下的图片。使用式 (3) 可以计算荧光粉的颜色纯度^[13]

$$\text{Colour purity} = \frac{\sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}}{\sqrt{((x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2)}} \times 100\% \quad (3)$$

其中, (x_s, y_s) 是样品的坐标, (x_d, y_d) 是相应主波长在 600 nm 处的色坐标, (x_i, y_i) 是标准白光的坐标。用 $(x_s, y_s) = (0.606, 0.393)$, $(x_d, y_d) = (0.634, 0.368)$ 和 $(x_i, y_i) = (0.333, 0.333)$ 的值, 发现颜色纯度约为 92.2% 。影响颜色纯度主要因素是 Sm^{3+} 的橙红色发射。 $\text{Sr}_{1.96}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}, 2\%\text{Li}^+$ 荧光粉在波长为 403 nm 的激发下内量子效率为 43.6% , 表明该荧光粉在三基色白光 LED 中的红色成分有应用潜力。

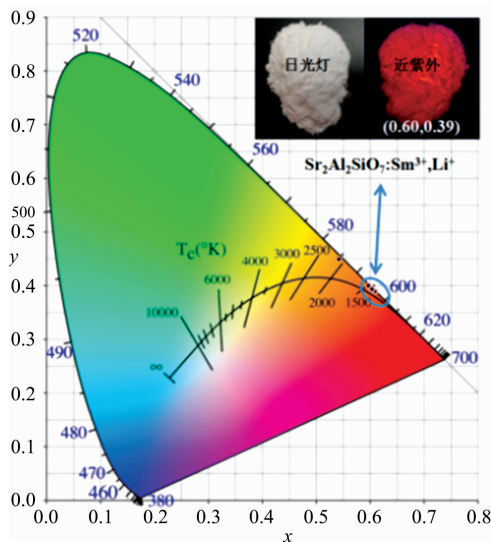


图 7 $\text{Sr}_{1.96}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}, 2\%\text{Li}^+$ 荧光粉色坐标, 插图为其在日光及近紫外灯 365 nm 激发下的照片

Fig. 7 $\text{Sr}_{1.96}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : 2\%\text{Sm}^{3+}, 2\%\text{Li}^+$ fluorescent pink coordinates, illustrated as photos of 365 nm excitation of fluorescent lamps and near-ultraviolet lamps

References

- [1] Zheng J M, Guo C F, Bai J T, et al. Current Applied Physics, 2012, 12: 643.
- [2] Shang M M, Li C X, Lin J, et al. Chemical Society Reviews, 2014, 43: 1372.
- [3] Bouzidi C, Ferhi M, Elhouichet H, et al. Journal of Luminescence, 2015, 161: 448.
- [4] Sun J, Ding D, Sun J, et al. Optical Materials, 2016, 58: 188.
- [5] Ma X, Mei L, Liu H, et al. Chemical Physics Letters, 2016, 653: 212.
- [6] Nagaraja R, Manjari V P, Sailaja B, et al. Journal of Molecular Structure, 2017, 1130: 96.
- [7] Gokhe U B, Koparkar K A, Omanwar S K, et al. Journal of Alloys And Compounds, 2016, 689: 992.
- [8] Li X, Guan L, Yang Z, et al. Journal of the Chinese Silicate Society, 2009, 37: 1919.
- [9] Sahu I P, Bisen D P, Brahme N, et al. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2015, 26: 10075.
- [10] YANG Zhi-ping, LIANG Xiao-shuang, ZHAO Yin-hong, et al (杨志平, 梁晓双, 赵引红, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2014,

43(3): 316002.

[11] Blasse G. Phys. Lett. A, 1968, 28: 444.

[12] WANG Rong, XU Jin, CHEN Chao, et al(王 荣, 徐 进, 陈 朝). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2011, 32(10): 983.

[13] Dillip G R, Mallikarjuna K, Dhoble S J, et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2014, 75: 8.

Synthesis and Luminescence Properties of $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\% \text{Sm}^{3+}, y\% \text{Li}^+$ Phosphors

WANG Qing-ling, Dilare Halimulati, SHEN Yu-ling, HE Jiu-yang, Aierken Sidike*

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

Abstract At present, aluminosilicates have attracted extensive attention because of their stable chemical properties and easy availability of raw materials, which have become an effective substrate for luminescent materials. Among them, barium aluminosilicate ($\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) belongs to the tetragonal system and has a stable crystal structure. As a commonly used activator, Sm^{3+} has characteristic peaks distributed in the band of 300~750 nm. Some characteristic excitation peaks are located in the near-ultraviolet region and have strong absorption in the near-ultraviolet region. Therefore, using $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ as a matrix and Sm^{3+} as an activator, a red phosphor meeting the LED requirements can be prepared. In this work, a series of $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\% \text{Sm}^{3+}, y\% \text{Li}^+$ phosphors were synthesized by high temperature solid phase method. The crystal structure, luminescence properties and internal quantum efficiency of the sample were characterized and measured by X-ray diffraction (XRD), photoluminescence spectroscopy (PL), and absolute quantum efficiency measurement system, and the XRD of the sample was refined and the color purity was calculated. The results show that the synthesized samples are all single-phase $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, and do not cause phase transformation after doping with Sm^{3+} and charge compensator Li^+ . Relative to the other cations Sm^{3+} ($r=1.079 \text{ \AA}$), Li^+ ($r=0.920 \text{ \AA}$) and the radius of Sr^{2+} ($r=1.260 \text{ \AA}$) are the closest, so the two ions are more easily substituted for the Sr^{2+} grid. The two ionic radius is smaller than Sr^{2+} to reduce the crystal structure parameters a , b , c and v of the sample. The best excitation peak of the sample is at 403 nm, which shows a blue shift of 3 nm compared to the excitation peak of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$, indicating that the sample has strong absorption under near-ultraviolet light. That is beneficial for applications in the field of lighting. Under the excitation of 403 nm near-ultraviolet light, it can be seen that the emission peak of Sm^{3+} ions is located at 564 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$) and 601 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$) in the range of 500~750 nm, 648 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$) and 713 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$), of which the intensity of the 601 nm emission peak is the largest, which makes the sample appear strong orange red color. The emission peaks are cleaved at 607 and 618 nm because the interaction of the crystal fields causes energy level splitting. The intensity of the emission spectrum of the single-doped Sm^{3+} increases first and then decreases with the increase of the concentration, and reaches the strongest when the doping concentration is 2%. Using the energy transfer critical distance formula proposed by Blasse, the critical distance $R_c \approx 19.734 \text{ \AA}$ is calculated, which indicates that the concentration quenching is caused by the multi-level interaction between Sm^{3+} ions. According to the Dexter theory, the multipole interaction function $\theta \approx 6$ is calculated, indicating that the concentration quenching mechanism of $\text{Sr}_{2-x}\text{Al}_2\text{SiO}_7 : x\% \text{Sm}^{3+}$ is an electric dipole-electric dipole ($d-d$) interaction. In order to further increase the luminescence intensity, the charge compensator Li^+ is doped to balance the internal charge of the crystal. The experimental results show that the optimum doping concentration of Li^+ is 2%, and the luminescence intensity is increased by 2 times compared with the absence of charge compensator, and the internal quantum efficiency is tested to be 43.6%. Fluorescent pink coordinates are in the vicinity of (0.60, 0.39), located in the orange-red region, with a higher color purity (about 92.2%). The phosphor has potential applications in the red component of trichromatic white LEDs.

Keywords $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Sm}^{3+}; \text{Li}^+$; Charge compensator Li^+ ; Orange red phosphor

* Corresponding author

(Received Sep. 1, 2018; accepted Jan. 15, 2019)