

文章编号: 1000-7032(2021)05-0642-08

# Ba<sup>2+</sup> 调制 SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> 晶体结构及其发光性质

魏恒伟<sup>1,2†</sup>, 李雅婷<sup>1†</sup>, 凌钰婷<sup>1</sup>, 林继周<sup>1</sup>, 刘天用<sup>3</sup>, 何地平<sup>2</sup>, 焦 桓<sup>1\*</sup>

(1. 陕西师范大学, 化学化工学院, 陕西 西安 710062;

2. 陕西师范大学, 基础实验教学中心, 陕西 西安 710062; 3. 烟台希尔德新材料有限公司, 山东 烟台 264006)

**摘要:** 采用传统固相法在 1 100 °C 合成了 SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> (SGOM) 系列荧光粉, 通过 Ba<sup>2+</sup> 取代 Sr<sup>2+</sup> 调制了荧光粉基质的局部结构, 对样品的晶体结构、发光性质和热稳定性进行了探讨。XRD 测试结果表明, Mn<sup>4+</sup> 和 Ba<sup>2+</sup> 均成功地掺杂进入基质 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 晶格, 没有其他物相产生。在 275 nm 紫外光激发下, SGOM 荧光粉的发射光谱是位于 600 ~ 750 nm 的深红色谱带, 峰值波长位于 660 nm, 主要源于 Mn<sup>4+</sup> 离子<sup>2</sup>E<sub>g</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2g</sub> 能级跃迁的窄带发射, 优化的 Mn<sup>4+</sup> 浓度为 0.015。利用 Ba<sup>2+</sup> 离子对 SrGe<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>:0.015Mn<sup>4+</sup> 荧光粉的发光性质进行调控, 发现随着 Ba<sup>2+</sup> 浓度增大, 发射光谱的强度先上升后下降, 最佳 Ba<sup>2+</sup> 浓度为 0.4。Ba<sup>2+</sup> 离子的引入造成基质结构中 Sr1010 多面体产生局部扩张, 导致样品的发射光谱展宽。为了解决封装白光 LED 中有机材料存在的难以承受发热的问题, 制备出了基于 SrGe<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>:0.015Mn<sup>4+</sup> 荧光粉的荧光玻璃。优良的发光性质和热稳定性使 SGOM 荧光粉具备了应用于白光 LED 器件的前景。

**关键词:** 晶体结构; SGOM 荧光粉; Ba<sup>2+</sup> 调制; 荧光玻璃

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200386

## Crystal Structure and Luminescent Properties of Ba<sup>2+</sup> Modulated SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> Phosphors

WEI Heng-wei<sup>1,2†</sup>, LI Ya-ting<sup>1†</sup>, LING Yu-ting<sup>1</sup>, LIN Ji-zhou<sup>1</sup>,LIU Tian-yong<sup>3</sup>, HE Di-ping<sup>2</sup>, JIAO Huan<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry &amp; Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

2. Basic Experiment Center, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

3. Shield Advanced Material Technology Company, Yantai 264006, China.)

\* Corresponding Author, E-mail: jiaohuan@snnu.edu.cn

**Abstract:** A series of SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> (SGOM) phosphors were prepared at 1 100 °C by traditional solid-state method. The crystal structure, luminescent properties and temperature-dependent of SGOM were investigated. Local structure of SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (SGO) was modulated by the introducing of Ba<sup>2+</sup> ions. The results of XRD showed that both Mn<sup>4+</sup> and Ba<sup>2+</sup> ions were successfully doped into the SGO, and no other impurity phase was detected. Fluorescent measurement indicates that SGOM phosphors produce red emission (600 ~ 750 nm) upon UV (275 nm) light excitation, which can be attributed to <sup>2</sup>E<sub>g</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2g</sub> of Mn<sup>4+</sup>. The optimal Mn<sup>4+</sup> concentration in these phosphors equals 0.015. The emission spectra of SrGe<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>:0.015Mn<sup>4+</sup> was tuned by the introducing of Ba<sup>2+</sup> ions. The luminescent intensity of SGOM was improved

收稿日期: 2020-12-15; 修订日期: 2021-02-02

基金项目: 国家自然科学基金(51672167); 西安市科技计划(201805027YD5CG11); 陕西师范大学创新创业训练计划项目(S202010718057)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(51672167); Science and Technology Project of Xi'an(201805027YD5CG11); Innovation and Entrepreneurship Training Program of Shaanxi Normal University(S202010718057)

† 共同贡献作者

up to 50% when the Ba<sup>2+</sup> doping concentration is 0.4, and an emission spectra broadening was also observed. This phenomenon is thought to be originated from the expanding of the local structure of Sr1010 polyhedron caused by the Ba<sup>2+</sup> doping. The phosphor-in-glass (PiG) technique was used to explore the properties of SGOM phosphor to overcome the decomposing issue of the organic materials. These phosphors exhibit potential application in WLED.

**Key words:** crystal structure; SGOM phosphors; Ba<sup>2+</sup> modulated; phosphor in glass

## 1 引言

白光 LED 作为固态照明光源具有高流明效率、低能耗、长使用寿命以及环境友好等优点,被广泛应用于显示与照明领域<sup>[1-3]</sup>。但由于目前普遍采取的方案中缺少红光成分<sup>[4-6]</sup>,导致封装的灯具存在显色指数低、色温高等问题。寻找合适的红色荧光粉是解决这一问题的关键所在。荧光材料通常以氧化物、硫化物、氟化物以及氮化物作为基质材料,将稀土离子(Eu<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>)或过渡区金属离子(Mn<sup>4+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>)引入基质产生不同波长的发光<sup>[7-12]</sup>。以 Eu<sup>2+</sup> 为激活剂获得红色荧光粉的发射光谱半峰宽大,合成条件(还原性气氛)苛刻。例如,Sehnick 等<sup>[13]</sup>合成的 Sr<sub>2</sub>[BeAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]:Eu<sup>2+</sup> 红色荧光粉, Sohn 等<sup>[9]</sup>发现的新型 Ba<sub>2-x</sub>-LiAlSi<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 荧光粉,在应用过程中没有明显优势。

由于 Mn<sup>4+</sup> 离子的<sup>2</sup>E<sub>g</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2g</sub>能级跃迁可产生窄带的红光发射,掺杂到氧化物(铝酸盐和锆酸盐)、氟(氧)化物等基质中,可得到发射光谱范围为 600~750 nm 的红色光发射的荧光粉,而以 Mn<sup>4+</sup> 为激活剂的窄带红粉在发光特性上可以满足 LED 照明器件的要求。但制备过程中大多使用氢氟酸,对环境造成了污染。例如,陈学元等<sup>[14]</sup>报道了非稀土掺杂的红色发光的 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> 荧光粉,焦桓等<sup>[15]</sup>报道了发射红光的 K<sub>3</sub>TaO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>:Mn<sup>4+</sup> 荧光粉。因而研究人员对于氧化物基质的窄带红粉寄予了希望。彭明营等<sup>[16]</sup>发现了具有红光发射的 Sr<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>25</sub>:Mn<sup>4+</sup> 荧光粉,尤洪鹏等<sup>[17]</sup>介绍了 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>4+</sup> 红色荧光粉,这些荧光粉性能优良,但是存在合成条件苛刻、热稳定性有待改进等问题。与铝酸盐相比,锆酸盐的合成条件比较温和,有可能获得具有红色光的发光材料。胡义华等<sup>[7-8]</sup>报道了 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>:Mn<sup>4+</sup> 和 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>:Mn<sup>4+</sup> 红色荧光粉。Park 等<sup>[18]</sup>初步研究了 Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>-Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub>:0.005Mn<sup>4+</sup> (0.00≤x≤1.00) 荧光粉的发光,但未对基质局部结构与发光性能间的关系进

行细致的分析,调控不系统。结构调控是发光性质调整的重要途径,因而本文选取 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 为基质材料,详细研究了 Mn<sup>4+</sup> 掺杂 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 和 Ba<sup>2+</sup> 调制 SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> 荧光粉的晶体结构与发光性质之间的关系。通过 Rietveld 方法对基质的 X 射线衍射数据进行精修,分析晶体结构的局部变化对发光性质的影响,进一步讨论发射光谱展宽的原因。为了克服传统封装白光 LED 过程中有机材料存在的问题,将所合成发光强度最高的样品与二氧化硅玻璃粉相结合,制备出了荧光玻璃,并测试其基本性能。该荧光粉具有紫外激发、红色发射的性能,具备了应用于白光 LED 器件的基本条件。

## 2 实验

### 2.1 样品合成

采用传统固相法制备了 Sr<sub>1-y</sub>Ge<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup>, yBa<sup>2+</sup> (x=0.0~0.03; y=0.0~0.6) 系列荧光粉。按化学计量比称取如下实验原料: BaCO<sub>3</sub> (AR)、SrCO<sub>3</sub> (AR)、GeO<sub>2</sub> (AR) 和 MnCO<sub>3</sub> (AR)。将称取的原料置于玛瑙研钵中,加入少量无水乙醇研磨 30 min,混和均匀后装入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚。将装有样品的坩埚在箱式烧结炉中于 1100 °C 烧结 6 h,而后随炉冷却至室温,研磨得粉末状样品。

荧光玻璃的制备:将选取的荧光粉与二氧化硅玻璃粉 (24.58SiO<sub>2</sub>-1.25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1.48NaCO<sub>3</sub>-0.25BaCO<sub>3</sub>-0.60KCO<sub>3</sub>-11.33H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 按一定比例放入粉体混合机 (GH-5,上海振春粉体设备有限公司) 中进行研磨,利用冷等静压机 (LDJ630/3000-300S) 将混匀的原料压制成型后,装入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚,置于箱式电阻炉 (SX-4-10,北京科伟永兴仪器有限公司) 中进行烧结。程序结束后,自然降温至室温取样并进行表征。

### 2.2 样品测试表征

利用 MiNiFlex 600 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对合成的样品进行物相表征,辐射源为 Cu Kα 靶 (λ=0.154 06 nm),工作条件为 40 kV 和 15 mA,步长

0.02°, 扫速分别为 2(°)/min 和 10(°)/min, 数据收集范围  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用日本 HITACHI F-4600 荧光光谱仪结合热猝灭分析仪(TAP-02)对样品的光谱和热稳定性进行测试和记录, 光源为 450 W Xe 灯, 光电倍增管电压 400 V, 入射和出射狭缝为 5 nm, 扫描速率 240 nm/min。使用 FLS-980 稳态瞬态光谱仪(英国爱丁堡公司)测试样品的荧光寿命, 激发波长为 275 nm, 发射波长为 660 nm, 光源为微秒灯。利用紫外-可见近红外光谱仪(Lambda 1050, 美国 Perkin-Elmer 公司)测试荧光玻璃片的透射光谱。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 物相和结构

图 1 为 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 粉末 X 射线衍射图和晶体结

构示意图, 通过对基质的 XRD 进行 Rietveld 精修拟合(如图 1), 本文所合成 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的晶胞参数为  $a = b = 1.13580 \text{ nm}$ ,  $c = 0.47607 \text{ nm}$ ,  $V_{\text{cell}} = 0.5318753 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 3$ , 该数据与 Fumito Nishi 报道基本一致<sup>[19]</sup>。详细的晶体学参数见表 1, 结构中原子的位置、占有率以及温度因子见表 2。图 1 内插图为沿 [001] 方向 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的晶体结构示意图。红色圆球为 Sr<sup>2+</sup> 离子, 蓝色圆球为 Ge<sup>4+</sup> 离子, 青蓝色圆球为 O<sup>2-</sup> 离子。SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 晶体结构的空群为 P321 (No. 150)。该结构具有特征的三次轴, Ge1O6 和 Ge2O6 八面体分别与 Ge3O4 和 Ge4O4 四面体共顶点连接, 形成基质的骨架结构。Sr<sup>2+</sup> 离子填充于孔道之间, 形成 Sr1O10 多面体, 平衡结构中的电荷, 维持结构稳定。

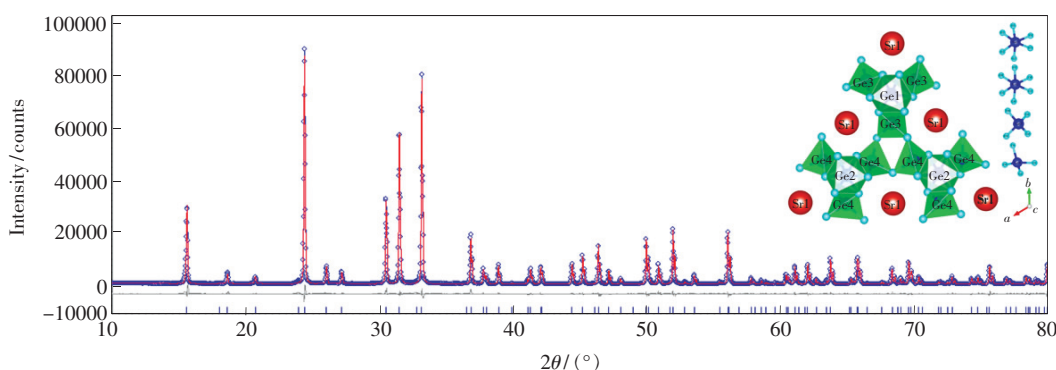


图 1 Rietveld 精修拟合 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的 X 射线衍射图谱(蓝圈: 观察点; 红线: 计算点; 黑线: 误差), 内插图: 沿 [001] 方向 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 的晶体结构示意图。

Fig. 1 Observed (blue dots) and calculated (red line) powder XRD patterns as well as difference profile (black line) for the Rietveld structure analysis of SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Inset: crystal structure of SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> along [001].

表 1 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Rietveld 精修 XRD 的晶体学参数

Tab. 1 Crystallographic data of SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> derived from Rietveld refinement of powder XRD data

Formula	Crystal system	Space group	Radiation	Lattice parameters	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V_{\text{cell}}/\text{nm}^3$	Formula unit per cell, $Z$	
SrGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Trigonal	$P321$ (No. 150)	Cu K $\alpha$ 1		1.13580	0.47607	0.5318753	3	
Formula	Structure refinement	$T/\text{K}$	Profile range	Number of data	Profile function	$R_{\text{exp}}/\%$	$R_{\text{wp}}/\%$	$R_{\text{p}}/\%$	GOF
SrGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Topas	293	10° ~ 80°	7 002	PV_MOD	2.32	7.85	5.65	3.38

表 2 结构精修获得的 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 原子位置、占有率和温度因子

Tab. 2 Atomic coordinates, site occupancies and temperature factors for SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> determined by Rietveld refinement on powder XRD data

Site	Np.	$x$	$y$	$z$	Atom.	Occ.	$B_{\text{eq}}$
Sr1	3e	0.328 00	0.000 00	0.000 00	Sr <sup>2+</sup>	1	1
Ge1	1a	0.000 0	0.000 0	0.000 0	Ge <sup>4+</sup>	1	1
Ge2	2d	0.333 33	0.666 67	0.107 60	Ge <sup>4+</sup>	1	1
Ge3	3f	0.820 90	0.000 0	0.500 00	Ge <sup>4+</sup>	1	1

表 2(续)

Site	Np.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Atom.	Occ.	<i>B</i> <sub>eq.</sub>
Ge4	6g	0.490 80	0.341 00	0.399 00	Ge <sup>4+</sup>	1	1
O1	3f	0.511 20	0.000 00	0.500 00	O <sup>2-</sup>	1	1
O2	6g	0.602 20	0.422 20	0.124 50	O <sup>2-</sup>	1	1
O3	6g	0.154 60	0.061 60	0.763 60	O <sup>2-</sup>	1	1
O4	6g	0.325 50	0.214 50	0.294 90	O <sup>2-</sup>	1	1
O5	6g	0.510 20	0.249 60	0.672 20	O <sup>2-</sup>	1	1

### 3.2 SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> 荧光粉的物相分析

图 2 为 SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> (*x* = 0.002 ~ 0.030) 系列荧光粉的 X 射线衍射图谱。所合成样品的 XRD 谱线均与 PDF No. 14-0029 标准卡片一致, 无杂峰出现, 即所得样品均为纯相 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>。在六配位的环境中, Ge<sup>4+</sup> (*r*<sub>Ge</sub> = 0.053 nm) 与 Mn<sup>4+</sup> 离子半径 (*r*<sub>Mn</sub> = 0.053 nm) 相等。当向基质 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 中引入 Mn<sup>4+</sup> 离子时, Mn<sup>4+</sup> 取代 Ge<sup>4+</sup> 进入晶格, 不会对基质结构产生影响。

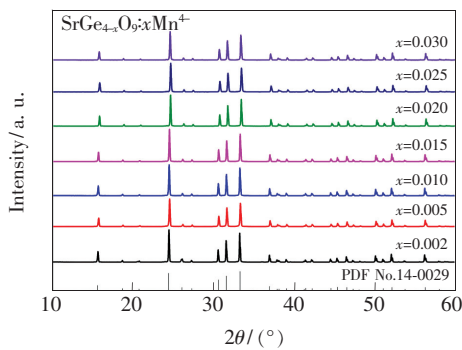


图 2 SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> 荧光粉的 X 射线衍射图谱  
Fig. 2 XRD pattern of SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> phosphor

### 3.3 SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> 荧光粉的发光性质

对 SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> (*x* = 0.002 ~ 0.030) 系列荧光粉的发光性能进行了测试, 结果如图 3 所示。图 3(a) 为选取样品 (*x* = 0.015) 的激发和发射光谱。由图可知, 检测波长为 660 nm 时, 样品的激发光谱为位于 200 ~ 520 nm 的宽带, 包含两个明显的激发峰, 分别位于 275 nm 和 430 nm。前者源于<sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub> 跃迁, 后者为<sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 跃迁。采用 275 nm 紫外和 430 nm 蓝光分别对样品进行激发, 发射光谱均位于 660 nm, 光谱范围为 600 ~ 750 nm, 可归属为 Mn<sup>4+</sup> 3d<sup>3</sup> 电子层间<sup>2</sup>E<sub>g</sub> → <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> 之间的跃迁, 这与胡义华等<sup>[8]</sup> 报道的结果基本一致, 表明该类荧光粉与紫外芯片和蓝光芯片可以很好地匹配。图 3(b) 为 275 nm 和 430 nm 激发

系列样品的发光强度随 *x* 的变化趋势图。其中以 275 nm 紫外光激发时, 样品的发射强度较高, 是以 430 nm 蓝光激发发射强度的 6 倍。随着 *x* 值增加, 样品的发光强度上升, 当 *x* = 0.015 时达到最大, 而后由于浓度猝灭现象的产生导致发光强度下降。

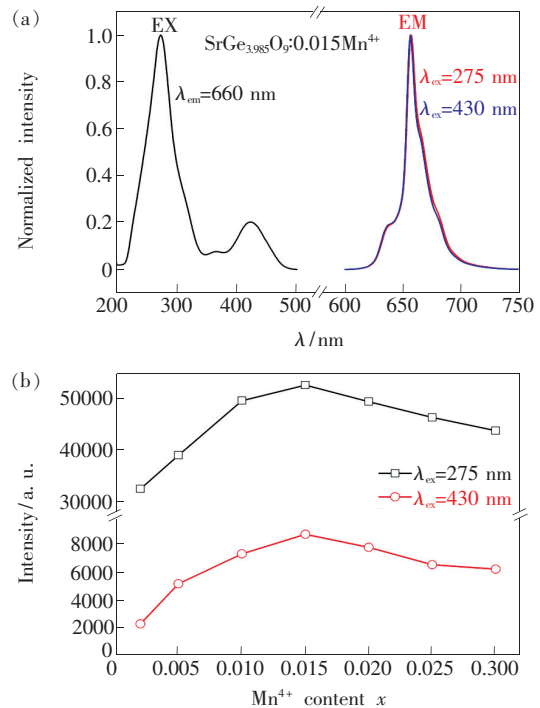


图 3 (a) 选取样品 SrGe<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>:0.015Mn<sup>4+</sup> 的归一化激发、发射光谱; (b) SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> (*x* = 0.002 ~ 0.030) 发射光谱强度变化。

Fig. 3 (a) Normalized excitation (EX) and emission (EM) spectra of the selected SrGe<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>:0.015Mn<sup>4+</sup>. (b) Dependence of the PL intensity on the Mn<sup>4+</sup> content *x* in the SrGe<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xMn<sup>4+</sup> (*x* = 0.002 - 0.030) system.

### 3.4 Sr<sub>1-y</sub>Ge<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>:0.015Mn<sup>4+</sup>, yBa<sup>2+</sup> 荧光粉的物相及发光性质

阴阳离子取代是对荧光粉的发光性能进行改进和调控的常用手段<sup>[20]</sup>。基于 SrGe<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>:0.015Mn<sup>4+</sup> 荧光粉, 本文以 Ba<sup>2+</sup> 取代基质中的 Sr<sup>2+</sup>。当一部分 Ba<sup>2+</sup> 进入 Sr<sup>2+</sup> 格位后, Sr1010 多面体转变为 (Sr1/

Ba)O10 多面体,  $\text{Ba}^{2+}$  离子半径( $r_{\text{Ba}} = 0.1135 \text{ nm}$ )大于  $\text{Sr}^{2+}$  离子半径( $r_{\text{Sr}} = 0.1118 \text{ nm}$ ), 致使 GeO6 和 GeO4 局部环境产生变化。由于  $\text{Mn}^{4+}$  对配位环境的变化非常敏感<sup>[14]</sup>, 故可实现对其发光性能的调控。

图 4(a) 是  $\text{Sr}_{1-y}\text{Ge}_{3.985}\text{O}_9:0.015\text{Mn}^{4+}, y\text{Ba}^{2+}$  系列荧光粉的 XRD。观察可知随着  $\text{Ba}^{2+}$  含量  $y$  值的增加, 样品的所有衍射峰与标准卡片相吻合, 表明  $\text{Ba}^{2+}$  成功地取代了部分  $\text{Sr}^{2+}$ , 基质结构并未发生改变。通过对系列样品的仔细分析, 发现衍射峰(111)随  $y$  值增大逐渐宽化, 说明  $\text{Ba}^{2+}$  浓度升高会导致样品的结晶性降低。对所得样品的 XRD 进行 Rietveld 精修拟合, 其晶胞参数的变化如图 4(b) 所示。  $a$  随着  $y$  值上升从  $1.1358 \text{ nm}$  增大到  $1.1524 \text{ nm}$ ;  $c$  为  $0.4753 \text{ nm}$ , 基本不受  $y$  值影响; 晶胞体积  $V_{\text{cell}}$  呈上升趋势, 由  $0.531875 \text{ nm}^3$  增大到  $0.546618 \text{ nm}^3$ , 进一步证明  $\text{Ba}^{2+}$  进入了基质结构。

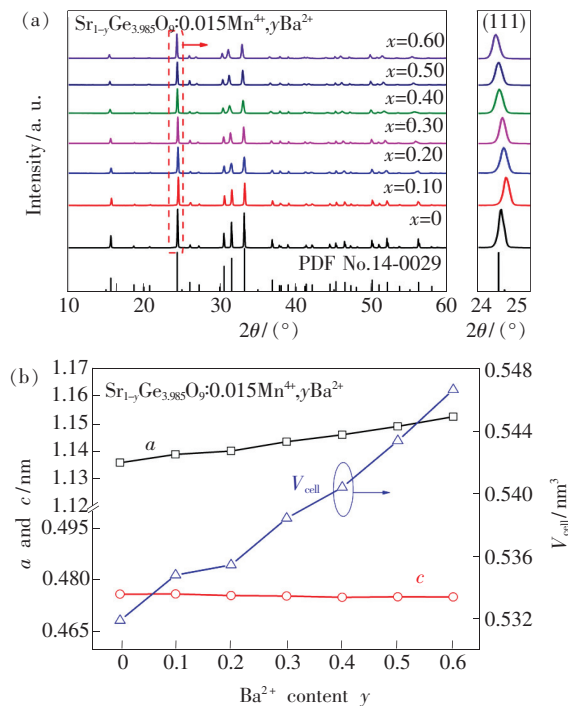


图 4 (a)  $\text{Sr}_{1-y}\text{Ge}_{3.985}\text{O}_9:0.015\text{Mn}^{4+}, y\text{Ba}^{2+}$  ( $y = 0.0 \sim 0.6$ ) 荧光粉的 XRD 谱图; (b) 晶胞参数  $a$ 、 $c$  和  $V_{\text{cell}}$  随  $\text{Ba}^{2+}$  浓度的变化。

Fig. 4 (a) XRD patterns of  $\text{Sr}_{1-y}\text{Ge}_{3.985}\text{O}_9:0.015\text{Mn}^{4+}, y\text{Ba}^{2+}$  ( $y = 0.0 \sim 0.6$ ) phosphor. (b) Cell parameter  $a$ ,  $c$  and  $V_{\text{cell}}$  varied with  $\text{Ba}^{2+}$  concentration.

图 5(a) 是  $\text{Sr}_{1-y}\text{Ge}_{3.985}\text{O}_9:0.015\text{Mn}^{4+}, y\text{Ba}^{2+}$  系列荧光粉的发光强度变化。随  $\text{Ba}^{2+}$  含量  $y$  值增大, 样品的发光强度不断上升; 当  $y = 0.4$  时, 发光

强度达到最大, 较未掺杂样品的发光强度提升约 50%; 当  $y > 0.4$  时, 发光强度开始下降。结合衍射数据(图 4(b)), 可以发现随  $\text{Ba}^{2+}$  浓度增大, 尽管样品的衍射峰位和数量没有变化, 但衍射峰出现宽化, 表明样品的结晶性降低, 导致荧光粉发光强度降低。为了体现  $\text{Ba}^{2+}$  离子对荧光粉发射光谱的调制作用, 给出了样品归一化的发射光谱, 如图 5(b) 所示。样品在  $275 \text{ nm}$  紫外光激发下产生红光发射, P1 ( $642 \text{ nm}$ )、P2 ( $655 \text{ nm}$ )、P3 ( $665 \text{ nm}$ ) 和 P4 ( $670 \text{ nm}$ ) 主要源于  $\text{Mn}^{4+}$  进入 GeO6 八面体形成 MnO6, 导致  ${}^2\text{E}_g$  和  ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  跃迁发射自旋和宇称双重禁阻<sup>[7,21]</sup>。随着  $\text{Ba}^{2+}$  的引入, 主峰位 ( $660 \text{ nm}$ ) 基本上没有移动, 样品发射光谱的峰形展宽, 这是由于  $\text{Ba}^{2+}$  含量增加, 基质晶格扩张, 使 P1、P2、P3 和 P4 峰位处的相对强度发生变化。由文献 [22] 可知,  $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{BaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  荧光粉的发射光谱存在明显差异, 前者的发射光谱与本文基本一致, 后者的发射光谱包含两个强度相当的峰位 (P2 和 P3)。因此我们推断, 系列样品中  $\text{Sr}^{2+}$  逐渐被  $\text{Ba}^{2+}$  取代至  $\text{Sr}^{2+}:\text{Ba}^{2+}$  比值等于 2:3 时, 发射

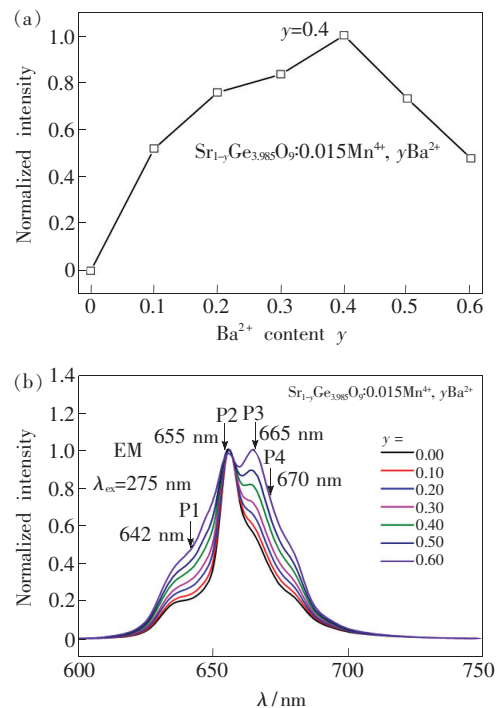


图 5 (a)  $\text{Sr}_{1-y}\text{Ge}_{3.985}\text{O}_9:0.015\text{Mn}^{4+}, y\text{Ba}^{2+}$  ( $y = 0.0 \sim 0.6$ ) 荧光粉的归一化发射光谱强度变化; (b) 系列样品的归一化发射光谱。

Fig. 5 (a) Normalized PL intensity on the  $\text{Sr}_{1-y}\text{Ge}_{3.985}\text{O}_9:0.015\text{Mn}^{4+}, y\text{Ba}^{2+}$  ( $y = 0.0 \sim 0.6$ ). (b) Normalized emission spectra of the series samples.

峰位 P2: P3 处发射强度的比值趋近于 1:1, 导致系列样品的发射光谱的峰形由以 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: Mn<sup>4+</sup> 为主渐变为文献中以 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: Mn<sup>4+</sup> 为主。

为了进一步分析局部结构变化对 Mn<sup>4+</sup> 周围配位环境的影响, 本文将 SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 结构中的 Sr1O10 多面体与 BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 结构中 Ba1O10 多面体的键长进行了对比, 相关数据如表 3 所示<sup>[19,23]</sup>。可以看出, Sr—O 键长均小于 Ba—O 键长, 这就意味着 Ba<sup>2+</sup> 进入 SGOM 荧光粉的结构中后, 会使 Sr1O10 多面体扩张形成 (Sr1/Ba)O10, 进而影响与之相连接的 (Ge/Mn)O4 和 (Ge/Mn)O6 多面体, 使 Mn<sup>4+</sup> 周围的配位环境受到挤压, 导致 Mn<sup>4+</sup> 离子间距离缩短, 相互作用增加, 无辐射跃迁减少, 从而提高了材料的发光强度, 并减少了热衰。

表 3 Sr1O10 和 Ba1O10 多面体局部晶体结构(键长)的对比<sup>[19,23]</sup>

Tab.3 Local structure of Sr1O10 polyhedron compare with Ba1O10 polyhedron<sup>[19,23]</sup>

Sr1O10 多面体		Ba1O10 多面体	
名称	键长/nm	名称	键长/nm
Sr1—O1	0.315 6(9)	Ba1—O1	0.322 3(1)
Sr—O2	0.260 1(8)	Ba1—O2	0.270 8(1)
Sr1—O5	0.297 7(7)	Ba1—O5	0.302 9(7)
Sr1—O4	0.282 0(7)	Ba1—O4	0.289 6(1)
Sr1—O3	0.264 4(8)	Ba1—O3	0.276 5(4)

图 6 是 Sr<sub>1-y</sub>Ge<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>: 0.015Mn<sup>4+</sup>, yBa<sup>2+</sup> 系列荧光粉寿命的归一化图谱, 内插图反映了样品荧光寿命随 Ba<sup>2+</sup> 含量 y 的变化趋势。样品的荧光寿命曲线可用单指数函数<sup>[24]</sup>进行拟合, 方程式如下:

$$I_t = A_1 \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

其中, I<sub>t</sub> 是在时间 t 对应的发光强度, A<sub>1</sub> 是常数, τ 是寿命。计算发现 Ba<sup>2+</sup> 含量 y 值增加到 0.6 时, 样品的寿命呈线性增加趋势, 从 1.003 ms 增加到 1.384 ms。这可能是由于 (Sr1/Ba)O10 多面体扭曲改变 Mn<sup>4+</sup> 周围的局部环境, 增大了跃迁几率, 减少了非辐射跃迁的几率<sup>[25]</sup> 所致。

荧光粉的热稳定性是材料应用的一个重要指

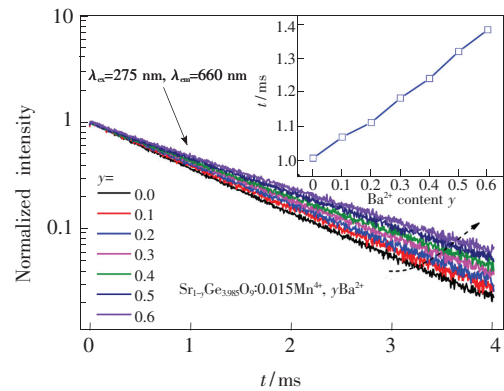


图 6 Sr<sub>1-y</sub>Ge<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>: 0.015Mn<sup>4+</sup>, yBa<sup>2+</sup> (y = 0.0 ~ 0.6) 荧光粉的归一化寿命曲线和寿命-浓度变化曲线  
Fig.6 Normalized decay curves and the correlation of lifetime-concentration of Sr<sub>1-y</sub>Ge<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>: 0.015Mn<sup>4+</sup>, yBa<sup>2+</sup> (y = 0.0 - 0.6) phosphor

标, 主要依赖于材料发光强度与温度之间的变化关系。图 7 为 Sr<sub>1-y</sub>Ge<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>: 0.015Mn<sup>4+</sup>, yBa<sup>2+</sup> 系列化合物中 y = 0 和 y = 0.4 荧光粉样品发光强度随温度的变化趋势图。随着温度升高, SrGe<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>: 0.015Mn<sup>4+</sup> 和 Sr<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Ge<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>: 0.015Mn<sup>4+</sup> 样品的发光强度均呈下降趋势, 150 °C 的发光强度较室温测试强度分别衰减了 24.5% 和 29.1%, 表明两者的热稳定性良好。对比两者发现, Ba<sup>2+</sup> 离子的引入不仅将 Sr<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Ge<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>: 0.015Mn<sup>4+</sup> 样品的发光强度提高了近 50%, 还明显改善了其热猝灭效应, 与前面通过分析表 3 数据得出来的结果基本一致。

传统 LED 封装主要采用“蓝光芯片 + 硅胶树脂 + 荧光粉”的方式, 得到的产品存在严重的光衰、光色偏移、光密度低等问题<sup>[26]</sup>。为了解决这一问题, “蓝光芯片(紫外芯片) + 荧光玻璃片(荧光陶瓷片)”的方式应运而生<sup>[27-30]</sup>。本文对得到的荧光粉进

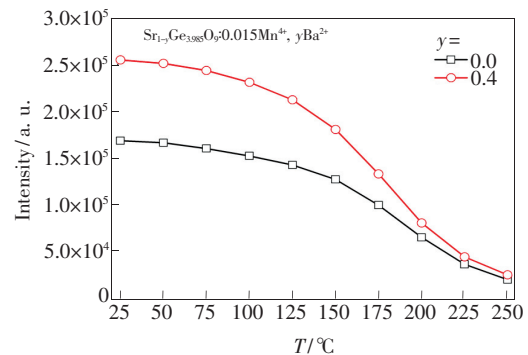


图 7 样品 Sr<sub>1-y</sub>Ge<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>: 0.015Mn<sup>4+</sup>, yBa<sup>2+</sup> (y = 0, 0.4) 的发光强度随温度的变化  
Fig.7 PL intensity varied with temperature in the selected sample Sr<sub>1-y</sub>Ge<sub>3.985</sub>O<sub>9</sub>: 0.015Mn<sup>4+</sup>, yBa<sup>2+</sup> (y = 0, 0.4)

行玻璃化处理,制备出了厚度为 0.2 mm 的荧光玻璃片。图 8 是样品  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ge}_{3.985}\text{O}_9:0.015\text{Mn}^{4+}, 0.4\text{Ba}^{2+}$

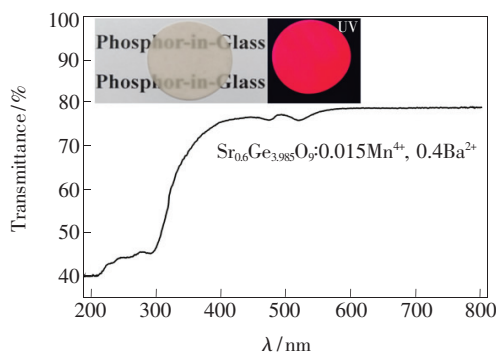


图 8  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ge}_{3.985}\text{O}_9:0.015\text{Mn}^{4+}, 0.4\text{Ba}^{2+}$  荧光玻璃的透射光谱

Fig. 8 Transmittance spectrum of  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ge}_{3.985}\text{O}_9:0.015\text{Mn}^{4+}, 0.4\text{Ba}^{2+}$

所制备荧光玻璃的透射光谱,可以看到其在 275 nm 和 430 nm 均有吸收,这与图 4(a) 中的激发光谱一致。在 550 ~ 800 nm 范围内,样品的最大透光率为 78.7%。由内插图可知,在紫外灯照射下,样品呈现红光。

## 4 结 论

本文利用高温固相法合成了系列  $\text{SrGe}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Mn}^{4+}$  (SGOM) 红色荧光粉,通过向基质中引入  $\text{Ba}^{2+}$  调制基质的局部结构,增加了电子与声子之间的相互作用,实现了  $\text{Mn}^{4+}$  离子发射光谱的调控、发光强度的增强,并减弱了其热猝灭效应。将荧光粉和玻璃相结合,获得了最大透光率为 78.7%、厚度为 0.2 mm 的荧光玻璃,拓展了荧光粉在白光 LED 中的应用。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] PARK K, HEO M H, KIM K Y, *et al.*. Photoluminescence properties of nano-sized  $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphor powders synthesized by solution combustion method [J]. *Powder Technol.*, 2013, 237: 102-106.
- [ 2 ] SMET P F, PARMENTIER A B, POELMAN D. Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(6): R37-R54.
- [ 3 ] KOMURO N, MIKAMI M, SHIMOMURA Y, *et al.*. Synthesis, structure and optical properties of cerium-doped calcium barium phosphate—a novel blue-green phosphor for solid-state lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(1): 204-210.
- [ 4 ] JANG H S, IM W B, LEE D C, *et al.*. Enhancement of red spectral emission intensity of  $\text{Y}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor via co-doping and Tb substitution for the application to White LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2017, 126(2): 371-377.
- [ 5 ] TANNER P A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(12): 5090-5101.
- [ 6 ] FUJITA S, SAKAMOTO A, TANABE S. Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2008, 14(5): 1387-1391.
- [ 7 ] ZHANG S A, HU Y H. Photoluminescence spectroscopies and temperature-dependent luminescence of  $\text{Mn}^{4+}$  in  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$  phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2016, 177: 394-401.
- [ 8 ] JIN Y H, FU Y R, HU Y H, *et al.*. A high color purity deep red emitting phosphor  $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$  for warm white LEDs [J]. *Powder Technol.*, 2016, 292: 74-79.
- [ 9 ] KIM M, SINGH S P, SHIM S, *et al.*. Discovery of a quaternary sulfide,  $\text{Ba}_{2-x}\text{LiAlS}_4:\text{Eu}^{2+}$ , and its potential as a fast-decaying LED phosphor [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(15): 6697-6705.
- [ 10 ] LI C, WANG X M, CHI F F, *et al.*. A narrow-band blue emitting phosphor  $\text{Ca}_8\text{Mg}_7\text{Si}_9\text{N}_{22}:\text{Eu}^{2+}$  for pc-LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(13): 3730-3734.
- [ 11 ] JIA Y J, PAN Y X, ZHU J W, *et al.*. *In situ* organic solvent-free synthesis of a novel red emitting  $\text{Mn}^{4+}$  doped  $\text{KRbGeF}_6$  phosphor at the room temperature [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(38): 13226-13232.
- [ 12 ] ZHOU Y, WANG X M, WANG C P, *et al.*. A strong zero-phonon line red phosphor  $\text{BaNbF}_7:\text{Mn}^{4+}$  for white LEDs [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7(18): 3371-3378.
- [ 13 ] ELZER E, STROBEL P, WEILER V, *et al.*. The highly efficient red-emitting phosphor  $\text{Sr}_2[\text{BeAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$  [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(15): 6611-6617.
- [ 14 ] ZHU H M, LIN C C, LUO W Q, *et al.*. Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Natmmun.*, 2014, 5(1): 4312-1-10.
- [ 15 ] ZHOU Y, ZHANG S, WANG X M, *et al.*. Structure and luminescence properties of  $\text{Mn}^{4+}$ -activated  $\text{K}_3\text{TaO}_2\text{F}_4$  red phosphor for white LEDs [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(7): 4412-4419.

- [16] PENG M Y, YIN X W, TANNER P A, *et al.*. Site occupancy preference, enhancement mechanism, and thermal resistance of Mn<sup>4+</sup> red luminescence in Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>: Mn<sup>4+</sup> for warm WLEDs [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(8): 2938-2945.
- [17] KONG L, LIU Y Y, DONG L P, *et al.*. Enhanced red luminescence in CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Mn<sup>4+</sup> via doping Ga<sup>3+</sup> for plant growth lighting [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(6): 1947-1954.
- [18] PARK W B. Color tuning of a Mn<sup>4+</sup> doped phosphor: Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: Mn<sub>0.005</sub><sup>4+</sup> (0.00 ≤ x ≤ 1.00) [J]. *J. Korean Chem. Soc.*, 2017, 61(4): 163-167.
- [19] NISHI F. Strontium tetragermanate, SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [J]. *Acta Cryst.*, 1996, C52: 2393-2395.
- [20] XIA Z G, LIU Q L. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2016, 84: 59-117.
- [21] WANG B, LIN H, XU J, *et al.*. CaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>: Mn<sup>4+</sup>-based red phosphor: a potential color converter for high-powered warm W-LED [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(24): 22905-22913.
- [22] LIANG S S, SHANG M M, LIAN H Z, *et al.*. Deep red MGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: Mn<sup>4+</sup> (M = Sr, Ba) phosphors: structure, luminescence properties and application in warm white light emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(26): 6409-6416.
- [23] SHASHKOV A Y, RANNEV N V, VENEVTSEV Y N. Atomic structure of crystals of alpha-(PbGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>), BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, and Pb<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>-Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and features of the coordination of germanium atoms in framework [J]. *Sov. J. Coordinat. Chem.*, 1985, 10(10): 1420-1426.
- [24] QIU S J, WEI H W, WANG X M, *et al.*. Red emitting phosphor K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup>: controlled synthesis, growth mechanism, and shape-dependent luminescence properties [J]. *J. Lumin.*, 2020, 226: 117426.
- [25] WANG B, LIN H, HUANG F, *et al.*. Non-rare-earth BaMgAl<sub>10-2x</sub>O<sub>17</sub>: xMn<sup>4+</sup>, xMg<sup>2+</sup>: a narrow-band red phosphor for use as a high-power warm W-LED [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(10): 3515-3524.
- [26] 张延, 刘升, 许虹杰, 等. LED用荧光玻璃的制备及性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2015, 30(6): 588-592.  
ZHANG Y, LIU S, XU H J, *et al.*. Preparation and performance of Ce: YAG phosphor-in-glass [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2015, 30(6): 588-592. (in Chinese)
- [27] WANG J, TSAI C C, CHENG W C, *et al.*. High thermal stability of phosphor-converted white light-emitting diodes employing Ce: YAG-doped glass [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2011, 17(3): 741-746.
- [28] 岳相铭, 林航, 林世盛, 等. La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>: Ce<sup>3+</sup> 荧光玻璃陶瓷及其在高功率固态照明中的应用 [J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1529-1537.  
YUE X M, LIN H, LIN S S, *et al.*. La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>: Ce<sup>3+</sup> luminescent glass ceramics applicable to high-power solid-state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(12): 1529-1537. (in Chinese)
- [29] 朱学绘, 范广涵, 王海丽, 等. 新型 Ce: YAG 陶瓷荧光体封装白光 LED 的性能 [J]. *功能材料与器件学报*, 2010, 16(4): 389-393.  
ZHU X H, FAN G H, WANG H L, *et al.*. White LED packaged by novel Ce: YAG ceramic phosphor [J]. *J. Funct. Mater. Dev.*, 2010, 16(4): 389-393. (in Chinese)
- [30] 黄海宇, 向卫东, 张志敏, 等. YAG: Ce, Mn 微晶玻璃的制备及光谱性能研究 [J]. *中国稀土学报*, 2012, 30(6): 726-731.  
HUANG H Y, XIANG W D, ZHANG Z M, *et al.*. Preparation and luminescence properties of cerium, manganese co-doping YAG glass ceramics [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, 2012, 30(6): 726-731. (in Chinese)



魏恒伟(1988 -),男,陕西周至人,博士,实验师,2017年于陕西师范大学获得博士学位,主要从事白光LED用无机发光材料的研究  
E-mail: whwsnu@snnu.edu.cn



焦桓(1968 -),女,陕西三原人,博士,教授,2001年于西北工业大学获得博士学位,主要从事固体无机材料、照明、显示与新能源发光材料的基础与应用研究。  
E-mail: jiaohuan@snnu.edu.cn



李雅婷(1999 -),女,内蒙古鄂尔多斯人,在读本科生,主要从事白光LED用荧光粉的研究。  
E-mail: 1922501831@snnu.edu.cn