

Cl⁻/F⁻取代及增加 Na⁺位调控 Eu²⁺在 α -堇青石中占位发光邓文娇^{1,2}, 朱伟华², 张志峰^{1,2}, 刘 建¹, 曹发斌^{1,2}, 申星梅¹

(1. 安徽工业大学, 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002;

2. 安徽工业大学, 冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: 在 α -Mg₂Al₄Si₅O₁₈ 结构中, 引入了 Na⁺位、Cl⁻/F⁻取代 O²⁻调控 Eu²⁺选择性占位, 以其作为发光结构探针, 将成为区分亚晶结构演变的补充手段。本工作采用玻璃弛豫结晶法制备了一系列的 Mg_{2-x}Na_xAl₄Si₅O_{18-x}Q_x:1%Eu²⁺(摩尔分数, Q=Cl, F) 荧光粉, 系统地研究了 Eu²⁺占位诱导发光结构演变规律。通过 Cl⁻和 F⁻取代 O²⁻使六元环开环调控 Eu²⁺在 α -堇青石结构中 Mg²⁺位、通道位及 Na⁺位中占位, 诱导出光色可调的温度高敏性光发射。引入 Na⁺-F⁻进入基体晶格内可明显改进荧光粉热猝灭性能, 其在 150 °C 时热稳定性好, 可广泛用于可调发光、防伪和检测领域。

关键词: 选择性占位; 取代; 发光结构; 六元环通道位; 可调发光

中图分类号: TQ422 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)2-0267-13

网络出版时间: 2024-08-06



随着科技发展及人们专利权保护的重视, 防伪技术层出不穷。在众多防伪技术中, 光致发光防伪技术因其优异的光学特性而在防伪领域中广范应用^[1-2]。当前, 采用阳离子位取代和多占据位点成为可调发射的一种流行策略。通过不同晶格位置的阳离子取代, 改变发光中心离子周围相同或衍生结构的化学环境, 优化发光材料的发光性能^[3]。由该策略合成的如 (Ba,Ca)ScO₂F:Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ 多色宽带发射, Eu^{2+/3+} 共掺 Ca₅(PO₄)₃F 发光及 Cs₂NaScCl₆:Yb³⁺, Er³⁺ 的多模态发射的荧光粉, 均展现出不错的防伪能力^[4-6]。但跟其它传统的防伪策略一样, 这些荧光粉的颜色只有在改变紫外线激发光源的情况下才会发生改变, 缺乏时间维度上的动态变化^[7], 因此需要开发一种高效防伪新型发光材料。

由于 Eu²⁺的 4f-5d 电子跃迁所产生的发光覆盖了整个可见光范围, 与 Eu³⁺的 f-f 奇偶禁止跃迁相比, Eu²⁺的 4f-5d 跃迁属于奇偶允许跃迁, 可以产生高量子效率的宽带发射^[8-9]。因此, Eu²⁺被认为防伪领域实现多层次复合宽谱带发光的理想发光中心离子。Eu²⁺裸露的 5d 电子层结构对基体结构微区环

境扰动敏感度较高, Eu²⁺引入基体晶格, 5d 能级受到基体晶格的影响, 引起质心移位和晶体场分裂, 导致发射光谱移动^[10-11]。因此, 通过调整基体组成元素可以实现晶体场的分裂和质心的移动, 达到调节 Eu²⁺特征发射的目的。堇青石具有 α 、 β 和 μ 3 种晶型, 高温堇青石 α -Mg₂Al₄Si₅O₁₈ 以六方晶系结晶^[12], 理化性质稳定、耐热性好^[13-15]。作为 Eu²⁺掺杂的基体, α -Mg₂Al₄Si₅O₁₈:Eu²⁺可实现蓝光到红光发射^[16-19], Chen 等^[17]通过热压烧结工艺开发了一种具有高结晶度和热导率的高性能红光发射堇青石(Mg₂Al₄Si₅O₁₈:Eu²⁺)陶瓷。Hu 等^[18]通过实验结合第一性原理计算验证了六配位 Eu²⁺引入 Mg₂Al₄Si₅O₁₈ 晶体的通道位, 制得一种具有高量子效率和抗热猝灭稳定红光发射荧光粉。因此, 选择 α -堇青石为基体、Eu²⁺作为发光中心离子来合新型荧光粉, 通过其防伪颜色对温度的高度灵敏性实现时间维度上的动态变化, 达到高效防伪的目的。

由于发光中心离子和阴离子之间的相互作用改变了 Eu²⁺的 5d 和 4f 能级之间的能量差, 因此阴离

收稿日期: 2024-02-07。 修订日期: 2024-03-02。

基金项目: 安徽省自然科学基金项目(1808085ME136)。

第一作者: 邓文娇(2001—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 曹发斌(1973—), 男, 博士, 副教授。

申星梅(1982—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-02-07. Revised date: 2024-03-02.

First author: DENG Wenjiao (2001—), female, Master candidate.

E-mail: 13786572428@139.com

Correspondent author: CAO Fabin (1973—), male, Ph.D., Associate Professor; SHEN Xingmei (1982—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: fbcao7309@126.com; xxxmxm@126.com

子取代也可以成为一种有效的策略来调整光致发光性能。Song 等^[20]在 $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉中引入 N^{3-} 来实现红移发射和发光热稳定性的增强。Kim 等^[21]报道了通过调整 $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 荧光粉中卤素的浓度来实现红移发射。Yu 等^[22]通过在 $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉中引入 N^{3-} 来增强发光热稳定性用于光学测温。Wu 等^[23]通过引入 Cl^- 、 O^{2-} 混合阴离子配体使 $\text{Ba}_{1.31}\text{Sr}_{3.69}(\text{BO}_3)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉具有更多的红光发射。同时,相比于常见的氧化物荧光粉,混合阴离子化合物具有许多独特的性能^[24]。因此,阴离子与阳离子的共掺,结合两者优势,更好地改进荧光粉的发光特性。

由于玻璃弛豫结晶法制备荧光粉可以获得非常均匀的高温组分,为中心离子提供丰富的场位环境,便于后期对结构的修饰,因此,本工作通过玻璃弛豫结晶法制备 $\text{Mg}_{2-x}\text{Na}_x\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18-x}\text{Q}_x:1\%\text{Eu}^{2+}$ (摩尔分数, $\text{Q}=\text{Cl}, \text{F}$), 引入 Na^+ 位并以 $2\text{F}^-/2\text{Cl}^-$ 取代 1O^{2-} 实现 $[\text{Al}/\text{Si}]_6\text{O}_{18}$ 六元环结构开环,为中心离子 Eu^{2+} 进入 $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 结构提供了丰富的场位环境: Na^+ 位、 Mg^{2+} 位及六元环通道位,通过调控 Eu^{2+} 占位形成 $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 、 $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ 和 $\text{Eu}_{\text{Na}}^{2+}$ 结构,实现蓝光到黄光发射。

1 实验

1.1 合成

基于 $3\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$ (国药集团) 组成, 引入 NaCl (A.R.) (国药集团)、 NaF (A.R.) (国药集团) 及 Eu_2O_3 (A.R.) (山东德胜), 反应物熔态下水淬后玻璃弛豫结晶制备了一系列的 $\text{Mg}_{2-x}\text{Na}_x\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18-x}\text{Q}_x:1\%\text{Eu}^{2+}$ ($\text{Q}=\text{Cl}, \text{F}$) 荧光粉。掺杂浓度: NaCl 和 NaF 分别为 0%、1%、2%、3%、5% 和 0%、1%、2%、2.5%、3% (摩尔分数, 荧光粉分别简称为 1Eu 、 1Eu-xNaCl 和 1Eu-xNaF)。按照设定的反应物化学计量进行称重: MgO 3 g、 Al_2O_3 5.1 g、 SiO_2 9 g、 Eu_2O_3 0.484 g、1% NaCl 0.159 5 g、2% NaCl 0.319 0 g、3% NaCl 0.398 8 g、5% NaCl 0.797 5 g、1% NaF 0.115 5 g、2% NaF 0.231 0 g、2.5% NaF 0.288 8 g、3% NaF 0.346 5 g, 混合物在玛瑙研钵中被充分研磨 30 min, 使其混合均匀。将其转移至石墨坩埚内, 置于井式炉中, 以 $5^\circ/\text{min}$ 的升温速度加热至 1550°C , 在氩气气氛中保温 30 min。然后, 将熔融反应物倒入冰水中快速冷却, 干燥研磨得到前驱体玻璃样品 PG 、 PG_{xNaCl} 和 PG_{xNaF} 。最后, 将制得前驱体玻璃样品在还原

气氛中 1100°C 保温 1 h, 随炉冷却后研磨得晶态样品。

1.2 分析

使用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 以扫描速率 $20^\circ/\text{min}$ 在 2θ 范围内 ($5^\circ\sim90^\circ$) 扫描得到 X 射线粉末衍射 (XRD) 数据, 并使用 FullProf 软件对结构模型进行了 Rietveld 结构精修。使用 NANO SEM430 型扫描电子显微镜进行微观形貌观察与元素分析。用 EX-1000 型荧光光谱仪, 在 300~800 nm 波长范围内获得发射 (PL) 光谱和热猝灭光谱。NICOLET 6700 型红外光谱仪测量制备样品的红外光谱。Magnettech ERP5000 型电子顺磁共振波谱仪测样品的电子顺磁共振 (EPR) 谱。

2 结果与讨论

2.1 引入 NaCl/NaF 的前驱体玻璃的制备与发光特性

采用反应物熔态水淬制备了一系列 1Eu 、 1Eu-xNaCl 和 1Eu-xNaF 对应前驱体玻璃样 PG 、 PG_{xNaCl} 和 PG_{xNaF} 。图 1a~图 1b 为 PG 、 PG_{xNaCl} 和 PG_{xNaF} 的 XRD 谱, 谱中具有明显的非晶态宽峰, 表明制备的前驱体均为玻璃态。由图 1c~图 1d 可见, 在 365 nm 紫外光的激发下 PG 、 PG_{xNaCl} 和 PG_{xNaF} 表现为强烈的 462 nm 蓝光发射, 这归因于 Eu^{2+} 的 $5\text{d}-4\text{f}$ 跃迁^[25]。前驱体玻璃的 PL 发射强度对应 NaCl/NaF 掺杂浓度的关系, 如图 1c~图 1d 右上插图所示。

2.2 玻璃晶化弛豫后的物相分析与发光特性

为了探究引入 NaCl/NaF 对前驱体玻璃弛豫晶化后的影响, 将 PG 、 PG_{xNaCl} 和 PG_{xNaF} 在 1100°C 热处理 1 h, 测定 1Eu 、 1Eu-xNaCl 和 1Eu-xNaF 的 XRD 谱。由图 2a~图 2b 可见, 引入 NaCl/NaF 前后, 样品 XRD 衍射峰与标准卡片 (JCPDS 82-1884) 匹配一致, 表明样品基体均为 α -堇青石相。相比标准样, $10^\circ\sim11^\circ$ 的主衍射峰右侧放大图发生了明显偏移, 说明掺杂的 Eu^{2+} 进入晶格。而随着 NaCl/NaF 引入晶格, 主衍射峰也发生了相应偏移, 这可能是 Na^+ 、 Cl^- 及 F^- 进入晶格内复合结果^[26]。另外, 对 1Eu 、 1Eu-1NaCl 和 1Eu-1NaF 进行了结构精修, 如图 2c~图 2e 所示。基体为 α -堇青石, 属于 $P6/mcc$ 空间群。随着 Eu^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 及 F^- 进入 α -堇青石晶格内, 其晶胞体积发生了明显变化 ($V_{1\text{Eu}^{2+}} < V_{1\text{Eu}^{2+}-1\text{NaF}} < V_{1\text{Eu}^{2+}-1\text{NaCl}}$)。 R_p 、 R_{wp} 和 R_{exp} 的值比较小, 表明精修结果具有收敛、可靠性。表 1 为精修后得到的主要精修参数。

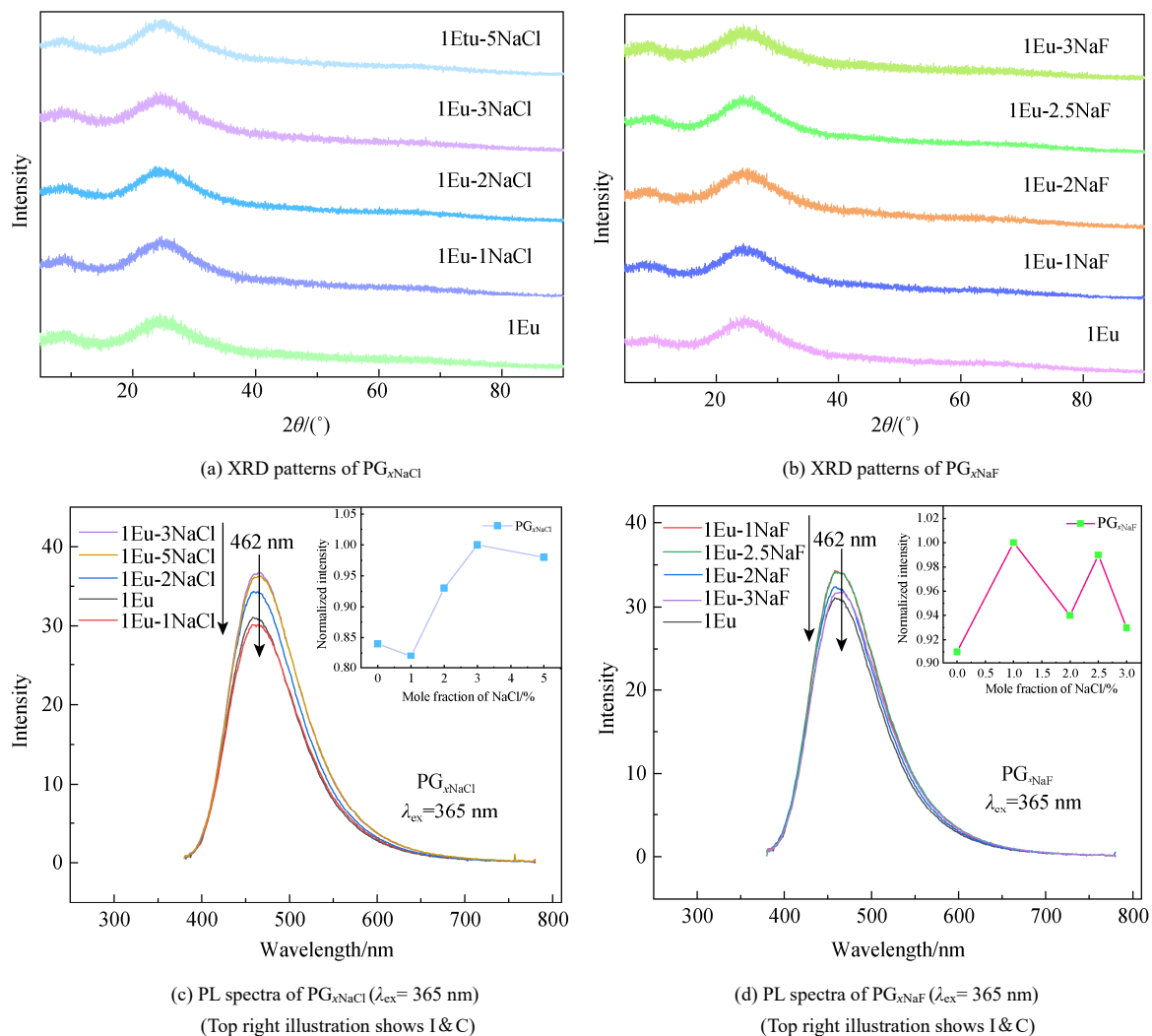
图 1 PG、 $\text{PG}_{x\text{NaCl}}$ 和 $\text{PG}_{x\text{NaF}}$ 的 XRD 谱及 PL 谱Fig. 1 XRD patterns and PL spectra of PG, $\text{PG}_{x\text{NaCl}}$ and $\text{PG}_{x\text{NaF}}$

表 1 1Eu、1Eu-1NaCl 和 1Eu-1NaF 主要精修参数
Table 1 Main refinement parameters of 1Eu, 1Eu-1NaCl, and 1Eu-1NaF

Compound	Sp. Gr.	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	Z
1Eu	$P6/mcc$	9.750 5	9.342 3	769.206	2
1Eu-1NaCl	$P6/mcc$	9.751 1	9.343 1	769.362	2
1Eu-1NaF	$P6/mcc$	9.750 7	9.343 8	769.354	2

图 2f~图 2g 为 1Eu、1Eu- $x\text{NaCl}$ 和 1Eu- $x\text{NaF}$ 在 365 nm 激发下的 PL 光谱。在 1% Eu^{2+} 单掺杂时, 由于 Eu^{2+} 的 2 个不同场位发射, 1Eu 光谱呈不对称宽带发射^[19]。由图 2c 可见, 随着 NaCl 掺杂浓度的增大, 橙红发射带减弱, 绿色发射带强度增强且发生轻微的蓝移, 1Eu- $x\text{NaCl}$ 的发光强度逐渐增强, 在 3%NaCl 的掺杂浓度下达到最大值。由图 2d 可见, 随着 NaF 掺杂浓度的增大, 橙红发射带减弱, 绿色发射带强度增强且发生蓝

移, 在 2.5%NaF 的掺杂浓度下达到最大值, 且随掺杂浓度增大光谱的不对称程度变化明显, 推测引入 NaF 后出现了新的发光结构。图 2f~图 2g 插图为样品在 365 nm 紫外光照射下的照片, 可以看到 NaCl 的引入导致荧光粉的发光从橙白光调节为青光, NaF 的引入导致荧光粉的发光从橙白光调节为蓝光。图 2h~图 2i 为 1Eu-1NaCl 和 1Eu-1NaF 的 SEM 照片以及 Mg、Si、Al、O、Eu、Na、Cl 和 F 的相应元素 mapping 照片。由图 2h~图 2i 可见, 制备的样品呈现致密的陶瓷结构, Mg、Si、Al、O、Eu、Na、Cl 和 F 元素分布均匀; 由于低浓度掺杂, Eu、Na、Cl 和 F 的含量明显少于 Mg、Si、Al、O 元素。结合 XRD 谱, 充分证明 Eu^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 和 F^- 成功掺杂到 α -堇青石基体中。

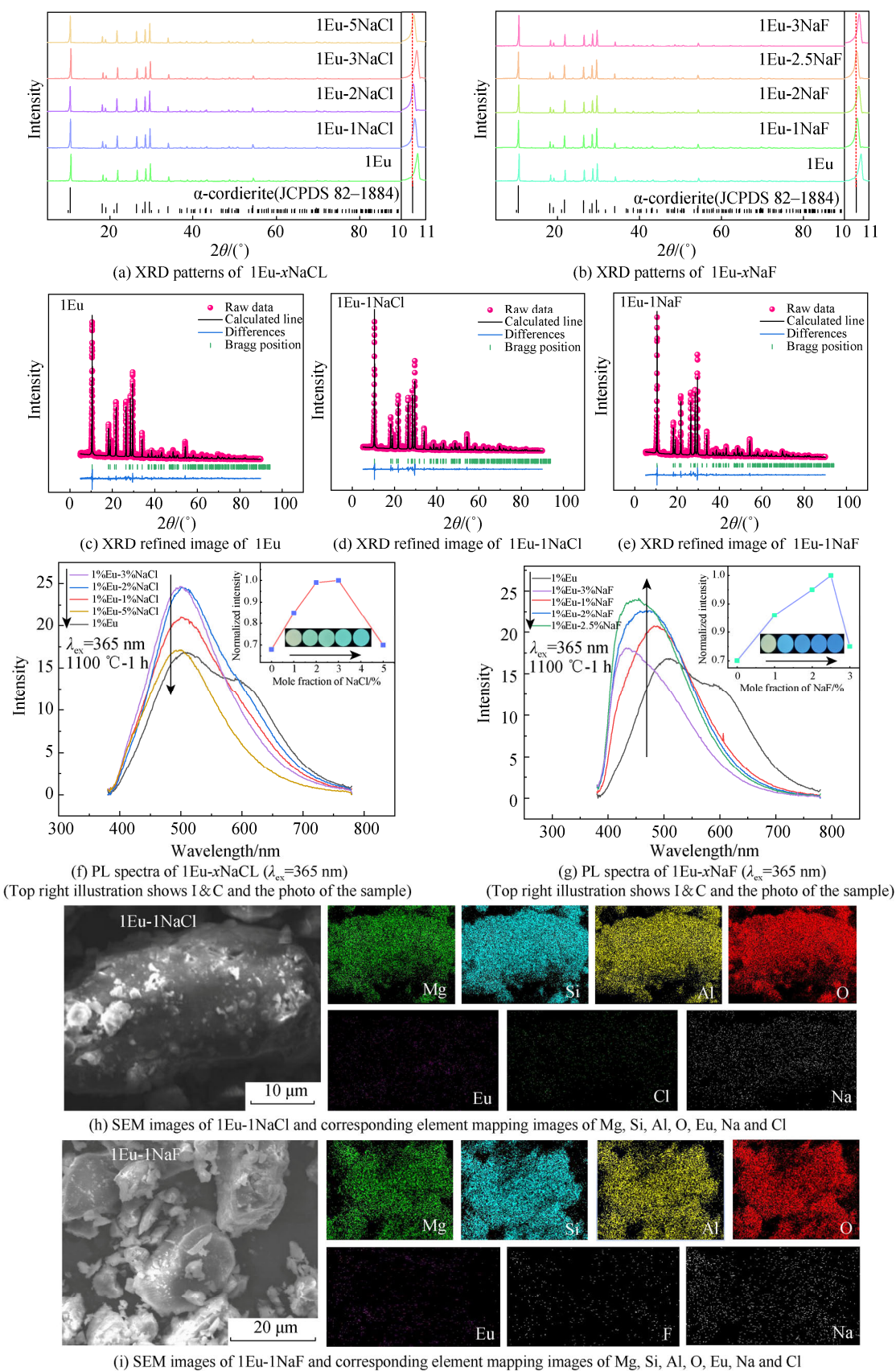


图2 1Eu, 1Eu-xNaCl 和 1Eu-xNaF 的 XRD 谱, 精修图($x=1$), PL 谱($\lambda_{ex}=365$ nm)及 SEM 照片和 Mg、Si、Al、O、Eu、Na、Cl 和 F 的相应元素分布 mapping 照片

Fig. 2 XRD patterns, refined image($x=1$), PL spectra of 1Eu, 1Eu-xNaCl and 1Eu-xNaF ($\lambda_{ex}=365$ nm) and SEM images and corresponding element mapping images of Mg, Si, Al, O, Eu, Na, Cl, and F

2.3 引入 NaCl/NaF 对 Eu²⁺占位的影响

图 3a~图 3b 为 α -堇青石的晶体结构, Eu²⁺进入 α -Mg₂Al₄Si₅O₁₈ 结构中有 2 种占位: Mg²⁺位(格位: MgO₆)或通道位(格位: VacO₆)(见图 3b 黑色六边形)。引入 Na⁺位(格位: NaO₆), 并以 Cl⁻/F⁻取代六元环上部分 O²⁻使得 4 个硅氧四面体和 2 个铝氧四面体构成的六元环开环, 探索 Eu²⁺占位过程中发光结构演变。1%Eu²⁺掺杂的条件下, Eu²⁺占据了 α -堇青石结构中的 Mg²⁺位和通道位, 形成 Eu_{Mg}²⁺ 和 Eu_{vac}²⁺ 结构^[19]。计算出 Eu_{Mg-O}²⁺ 和 Eu_{vac-O}²⁺ 键长 R 分别为 2.10 Å 和 2.71 Å(配位数 CN=6), 根据晶体场公式, 晶体场参数 D_q 与 R^2 成反比, 所以 Eu²⁺占据 Mg²⁺位具有更强的晶体场, 偏向于长波长发射, 即橙红发射带来

自于 Eu²⁺占据 Mg²⁺位形成的 Eu_{Mg}²⁺ 结构, 而绿色发射带可归咎于 Eu²⁺占据通道位形成的 Eu_{vac}²⁺ 结构。由图 3d 可见, 在 1%Eu²⁺的掺杂时, 更多的 Eu²⁺占据 Mg²⁺位产生更强的橙红发射带。在 1Eu-xNaCl 共掺的条件下, Eu²⁺在 α -堇青石结构中的占位形成发光结构如图 3c 所示, Cl⁻取代 O²⁻, 导致六元环打开, 失去部分刚性使得 Eu²⁺更容易进入通道形成较多的 Eu_{vac}²⁺ 结构, 产生了较强的绿色发射带。当 1Eu-xNaF 共掺时, F⁻取代部分 O²⁻时, 也获得相似的规律性, 如图 3e 所示。随着 Na⁺-F⁻引入 α -堇青石结构中, F⁻与 O²⁻的电负性及离子半径差异性导致 O²⁻被 F⁻取代后部分 Eu²⁺占据 Na⁺位, Na⁺-Cl⁻引入时则没有, 与图 2f~图 2g 的 PL 光谱形状基本吻合。

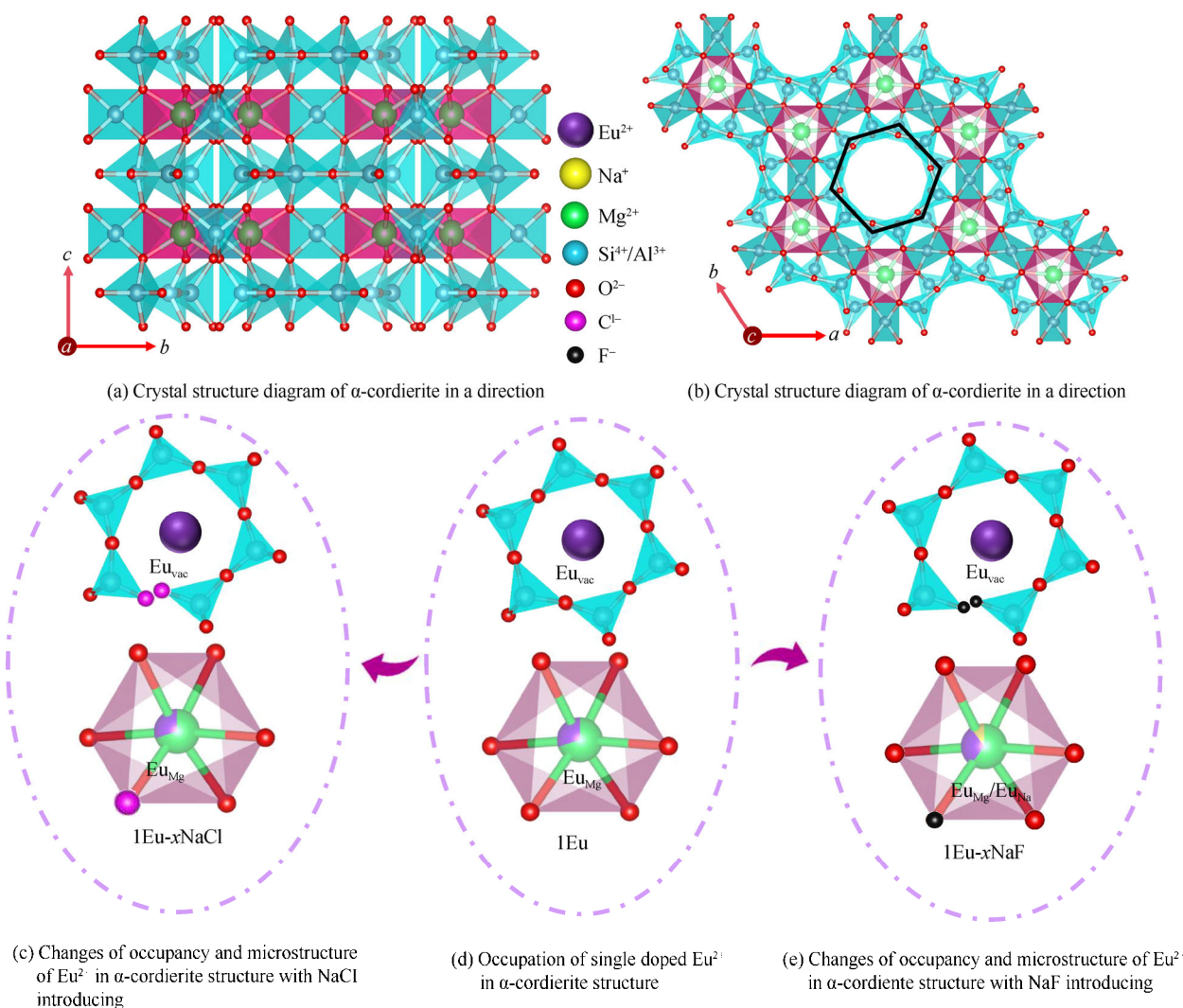


图 3 α -堇青石的晶体结构图及引入 NaCl/NaF 后 Eu²⁺在 α -堇青石结构中的占位和微区结构的变化

Fig. 3 Crystal structure diagram of α -cordierite and with NaCl/NaF introducing, the changes of occupancy and microstructure of Eu²⁺ in the α -cordierite structure

EPR 谱可以表征 Eu²⁺在晶体结构中产生的特征信号。由图 4a~图 4b 可见, 在没有引入

NaCl/NaF 的条件下, EPR 谱表现为强烈的发射带, 表明 Eu²⁺占据 Mg²⁺位和通道位共同产生特

征信号峰。随着 NaCl/NaF 的引入, 产生更强特征信号峰, 这是 Eu^{2+} 占位改变所导致的^[27]。由于 Eu^{2+} 是定量的, Cl^-/F^- 取代 O^{2-} 导致六元环开环后, 位阻降低, Eu^{2+} 更多占据通道位而占据 Mg^{2+} 位的会相应变少, 即 EPR 信号峰增强进一步证实了 Eu^{2+} 占据通道位形成 $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 结构^[28]。此外, 不同 NaCl/NaF 掺杂浓度荧光粉在室温时的自由基或未配对电子的 g 因子计算值, g 值的变化可能与 $2\text{Cl}^- \rightarrow 1\text{O}^{2-}/2\text{F}^- \rightarrow 1\text{O}^{2-}$ 的取代有关(图 4c~图 4d)。当 $2\text{Cl}^- \rightarrow 1\text{O}^{2-}/2\text{F}^- \rightarrow 1\text{O}^{2-}$ 使部分六元环开环并引入 Na^+ 位, Eu^{2+} 占位发生改变, 导致 $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 、 $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ 和 $\text{Eu}_{\text{Na}}^{2+}$ 结构占比发生变化, 相应的 g 值是不等的^[29]。

为了进一步证明 Cl^-/F^- 引入后导致的微区结构变化, 测试了不同 NaCl/NaF 掺杂浓度荧光粉的 Fourier 变换红外(FT-IR)光谱(见图 4e~图 4f)。图中 575 、 620 cm^{-1} 和 677 cm^{-1} 处的振动分别代表 $\text{Mg}-\text{O}-\text{Mg}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 的强伸缩振动带, 对应于 $[\text{MgO}_6]$ 八面体、 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体, 763 cm^{-1} 处的振动对应于 $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 结构中的六元环, 951 cm^{-1} 和 1153 cm^{-1} 的振动分别对应于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动^[30]。由图 4e~图 4f 可见, 随着 NaCl/NaF 的引入, $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 结构中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键振动减弱, 表明 Cl^-/F^- 取代了六元环内部分 $-\text{O}-$ 使其开环破坏部分 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}/\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键。

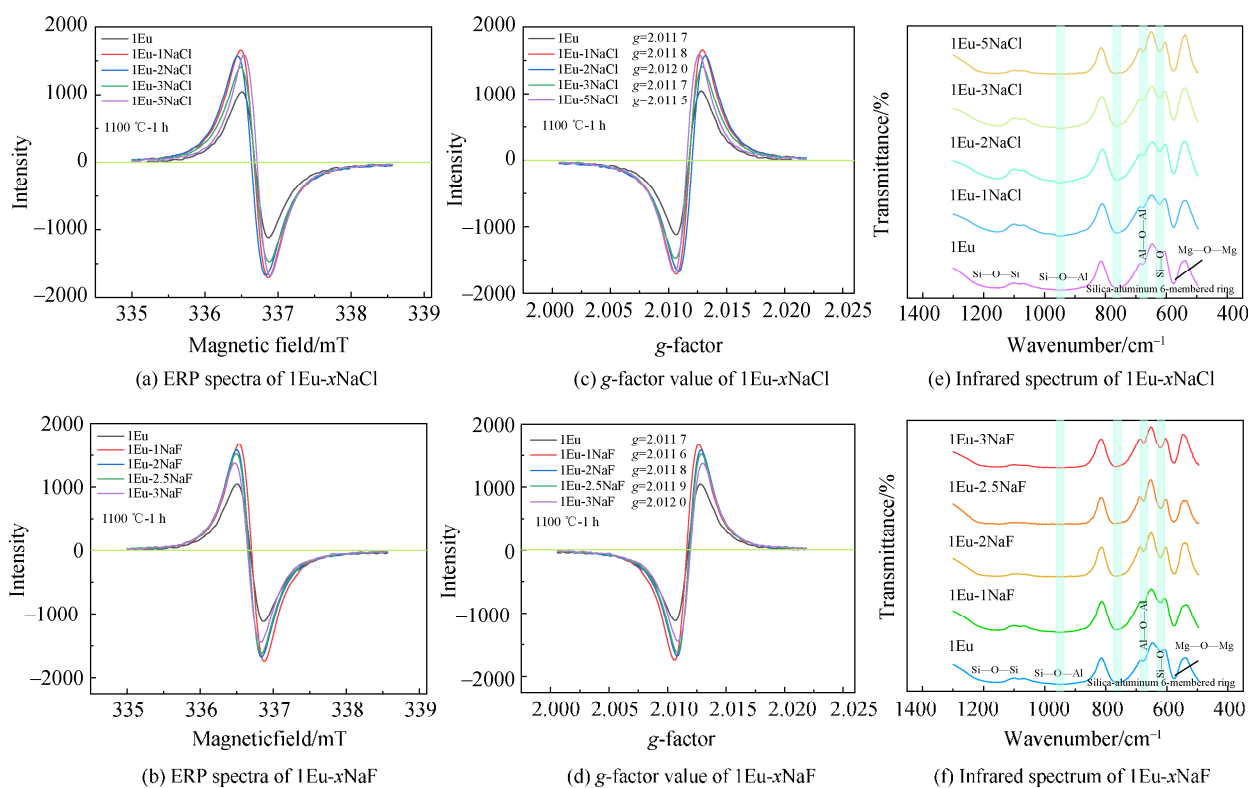


图 4 1Eu、1Eu-xNaCl 和 1Eu-xNaF 的 EPR 光谱, g 因子计算值和红外光谱
Fig. 4 EPR spectra, g -factor value and Infrared spectrum of 1Eu、1Eu-xNaCl and 1Eu-xNaF

对光谱进行 Gauss 分峰拟合进一步验证 $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 结构中 Eu^{2+} 占位。由图 5a 可知, 对 1Eu 的光谱分峰拟合之后, 得到 2 个 Eu^{2+} 发射带分别位于 486 nm 和 586 nm。 486 nm 谱带为 Eu^{2+} 占据通道位形成的 $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 结构的发射带, 而 586 nm 谱带是 Eu^{2+} 占据 Mg^{2+} 形成的 $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ 结构的发射带。

由图 5b 可见, 1Eu-1NaCl 掺杂的荧光粉光谱分峰拟合得到 2 个发射带分别是 488 nm 和 571 nm 处, 其中 488 nm 是 Eu^{2+} 占据通道位形成的 $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 结

构的发射, 而 571 nm 为 Eu^{2+} 占据 Mg^{2+} 位形成的 $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ 结构的发射。随着 Cl^- 的引入, 更多的 Eu^{2+} 占据通道位使发射带明显增强, 且 Eu^{2+} 占据 Mg^{2+} 位的发射带发生蓝移(586 nm $\rightarrow$ 571 nm), 这可能与 NaCl 的引入所导致的晶格膨胀有关。由图 5c 可见, 1Eu-1NaF 掺杂的荧光粉光谱的分峰拟合之后得到 3 个发射带, 分别位于 429 、 483 nm 和 551 nm; 其中, 429 nm 新发射带是 Eu^{2+} 占据 Na^+ 位形成 $\text{Eu}_{\text{Na}}^{2+}$ 结构的发射带, 483 nm 归于 Eu^{2+} 占据通道位形成

$\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 结构的发射带, 以及 551 nm 处的 $\text{Eu}_{\text{Na}}^{2+}$ 占据 Mg^{2+} 位形成 $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ 结构的发射带。与 Cl^- 具有相似现象, 随着 F^- 的引入, Eu^{2+} 的通道位发射带也增强了。此外, 对 1Eu-2NaF 掺杂的荧光粉进行了分峰, 如图 5d 可见, Eu^{2+} 占据 Na^+ 位的发射带增强, 这是因为随 NaF 掺杂浓度的增加导致更多 Eu^{2+} 占据 Na^+ 位造成的。图 5e 为不同 NaCl/NaF 掺杂浓度下的 $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 、 $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ 和 $\text{Eu}_{\text{Na}}^{2+}$ 在 $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 结构中的百

分占比。随着 NaCl 掺杂浓度的增大, $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 的占比逐渐增大, $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 的占比由 33.32%(1%Eu 单掺时) 提高到 64.89%(1Eu-5NaCl 掺杂时)。说明 Cl^- 的引入有利于 Eu^{2+} 对通道位的占据。同理, $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 的占比随 NaF 掺杂也增大, 且 $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ 的占比由 8.45%(1%NaF 掺杂时) 提高到 18.63%(3%NaF 掺杂时), 说明 F^- 的引入有利于 Eu^{2+} 对通道位的占据及 Na^+ 位占据。

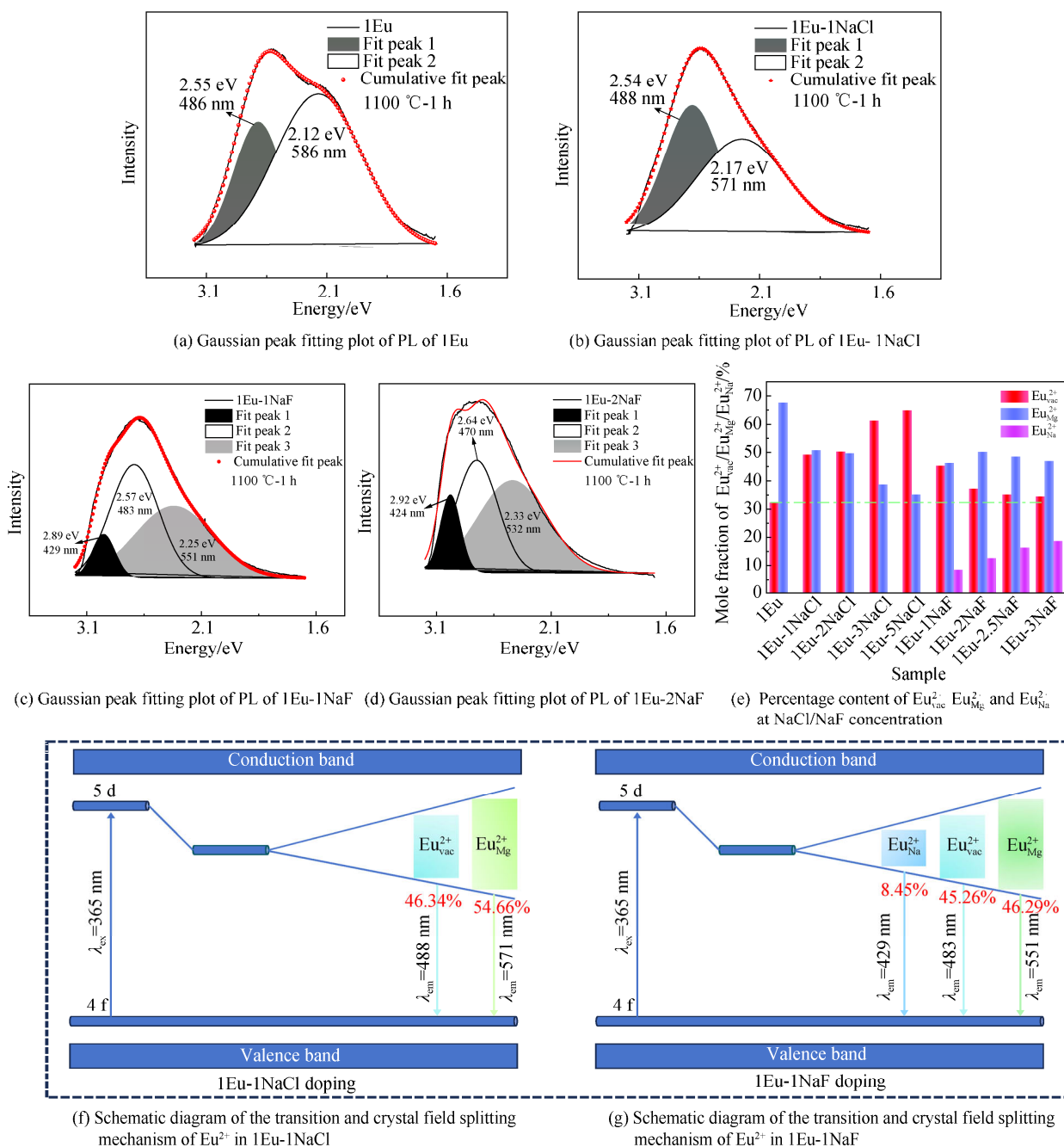


图 5 样品的 PL 谱高斯分峰拟合图, $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 、 $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ 和 $\text{Eu}_{\text{Na}}^{2+}$ 的百分比含量及 1Eu-1NaCl 和 1Eu-1NaF 中 Eu^{2+} 的跃迁和晶体场分裂机理示意图

Fig. 5 Gaussian peak fitting plot of PL, the percentage content of $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 、 $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ and $\text{Eu}_{\text{Na}}^{2+}$ of sample and schematic diagram of the transition and crystal field splitting mechanism of Eu^{2+} in 1Eu-1NaCl 和 1Eu-1NaF

总之, 当 F^-/Cl^- 取代 O^{2-} 使得通道六元环部分打开, 通道位可以容纳更多的 Eu^{2+} , 这就较容易解释引入 $NaCl/NaF$ 时形成的 Eu_{vac}^{2+} 结构会增多。因 O^{2-} 的电负性强于 Cl^- , 用 Cl^- 代替 O^{2-} 可以在晶格中引入更多的共价, 即 $Eu^{2+}-Cl^-$ 比 $Eu^{2+}-O^{2-}$ 具有更强的矛盾性和极化性^[31]。阴离子的电负性强, 阴阳离子之间的电荷吸引力就更强, $Eu^{2+}-O^{2-}$ 比 $Eu^{2+}-Cl^-$ 更稳固, 使得引入 Cl^- 时 Eu^{2+} 更易占据 Na^+ 位。且 Cl^- 的离子半径与 O^{2-} 的离子半径相差较大, 导致 $Eu^{2+}-Cl^-$ 的形成更加困难, 因此引入 Cl^- 时 Eu^{2+} 不占据 Na^+ 位。另外, Eu^{2+} 引入量一定, Eu_{vac}^{2+} 结构增多, 生成的 Eu_{Mg}^{2+} 结构就会减少。而作为配体时, 相比 $Mg^{2+}-O^{2-}$, 引入 Na^+-F^- 因 F^- (相比 O^{2-}) 离子半径小、电负性大而具有较小的位阻和较大的成键能力, Eu^{2+} 会优先占据半径相近的 Na^+ 位、再占据 Mg^{2+} 位。随引入 NaF 量的增加, 形成的 Eu_{Na}^{2+} 结构增多而 Eu_{Mg}^{2+} 结构则相应减少。引入 Na^+ 位、 Cl^-/F^- 取代 O^{2-} 改变了 Eu^{2+} 的占位, 形成 Eu_{Na}^{2+} 、 Eu_{vac}^{2+} 和 Eu_{Mg}^{2+} 3 种占位结构, 实现可调发光。 Eu^{2+} 的 5d 能级不同程度的晶体场分裂, Eu_{Na}^{2+} 、 Eu_{vac}^{2+} 和 Eu_{Mg}^{2+} 的发射带分别位于蓝光、青光和黄绿光区^[32]。一般来说, 晶体场强越强, Eu^{2+} 的 5d 能级分裂程度越大。图 5f~图 5g 为 $1Eu-1NaCl$ 和 $1Eu-1NaF$ 中 Eu^{2+} 的跃迁和晶体场分裂机理示意图, 可以看出 Mg^{2+} 位的 Eu^{2+} 5d 能级分裂最大, 表现为绿光发射, Na^+ 位的 Eu^{2+} 5d 能级分裂最小, 表现为蓝光发射。此外通过计算 Gauss 分峰拟合发射峰面积得到不同颜色发射带的有效发光数(见图 5f~图 5g), 表明 $1Eu-1NaCl$ 和 $1Eu-1NaF$ 中 Eu^{2+} 主要为青光和绿光发射。

2.4 发光结构的热灵敏度分析

一般来说, Eu^{2+} 处于不同的发光结构具有不同的温度敏感性^[33–34], 为进一步验证引入 Na^+ 位、 Cl^-/F^- 取代 O^{2-} 导致的 Eu^{2+} 选择性占位结构(Eu_{Mg}^{2+} 、 Eu_{vac}^{2+} 和 Eu_{Na}^{2+}) 热敏性。由图 6a~图 6c 可见, $1Eu-xNaCl$ 在 30~150 °C 的发射光谱(激发波长 $\lambda_{ex}=345$ nm)。随着温度的升高荧光粉发生了热猝灭, 发光强度下降。当 Eu^{2+} 占据 α -堇青石中的 Mg^{2+} 位形成 Eu_{Mg}^{2+} 结构(图 6a~图 6c 中红色虚线 II)时, 具有更好的热稳定性。且随着 $NaCl$ 的掺杂浓度的增大, Eu_{Mg}^{2+} 的热稳定性增强(从红色虚线密集程度可以看出)。 $1Eu-xNaCl$ 在 30~150 °C 的

发射强度如图 6d~图 6f 所示, 与 30 °C 相比, $1Eu-1NaCl$ 、 $1Eu-2NaCl$ 和 $1Eu-3NaCl$ 荧光粉在 150 °C 的发光热稳定性分别为 39.29%、41.91% 和 39.75%, 说明 $NaCl$ 的引入几乎不改变荧光粉的热稳定性。此外, $NaCl$ 的引入改变了荧光粉发光光谱的半峰全宽(FWHM), 由于晶体场的减弱和电子-声子相互作用的增强, 一般 FWHM 会随温度的升高而变宽^[35]。然而随着 $NaCl$ 的引入, 荧光粉发光光谱的半峰全宽是不规律的, 这也是由于 Eu_{vac}^{2+} 和 Eu_{Mg}^{2+} 具有不同的温度敏感性差异造成的。图 7a~图 7f 为 $1Eu-xNaF$ 在 30~150 °C 的发射光谱及半峰宽(FWHM)。PL 的半峰宽呈现不同的变化规律, 进一步验证了 Eu_{Na}^{2+} 、 Eu_{vac}^{2+} 和 Eu_{Mg}^{2+} 结构共存。从红色虚线可以看出, 当 Eu^{2+} 占据 α -堇青石中的通道位形成 Eu_{vac}^{2+} 时具有较弱的热淬灭稳定性(图 7a~图 7c 的红色虚线 II)。随着 NaF 的引入, 红色虚线 II 所在的光谱间距越来越小越来越密集。随发光环境温度升高 Eu_{vac}^{2+} , 发光强度下降放缓, 这表明 NaF 的引入改进了 Eu_{vac}^{2+} 的热猝灭性能。随着 NaF 的掺杂浓度的增大, 荧光粉的热稳定性增强, 这可能是 Eu_{Na}^{2+} 存在及占比增大有关。

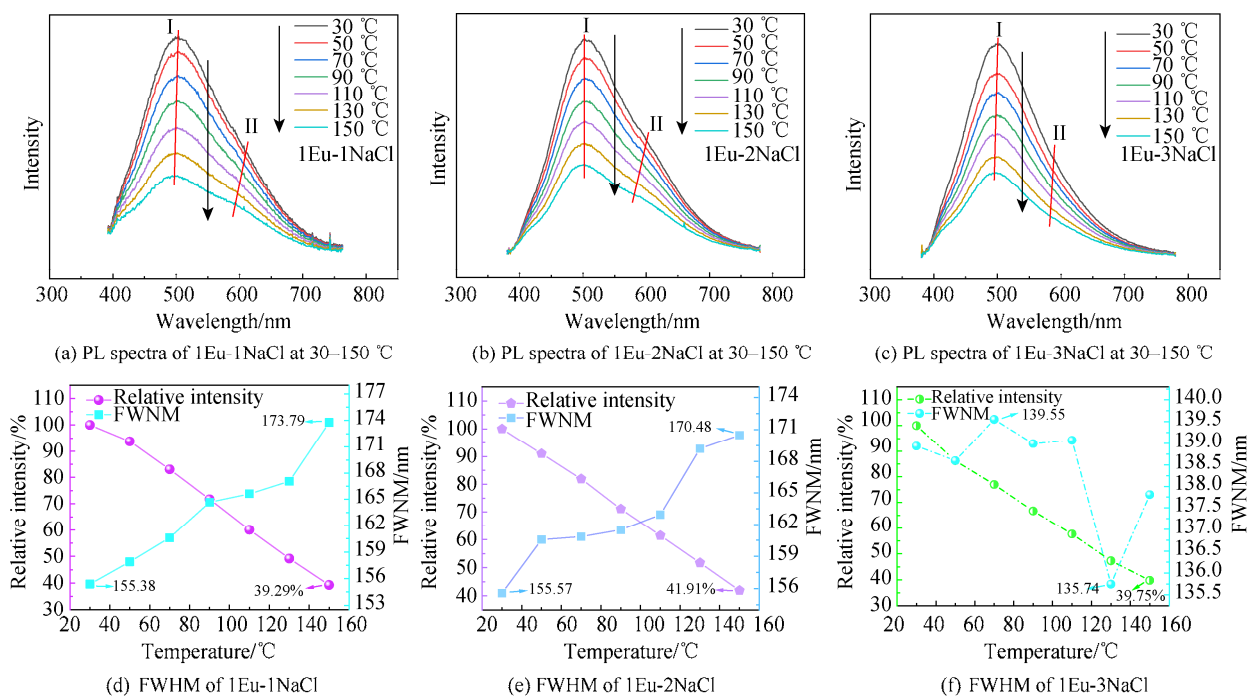
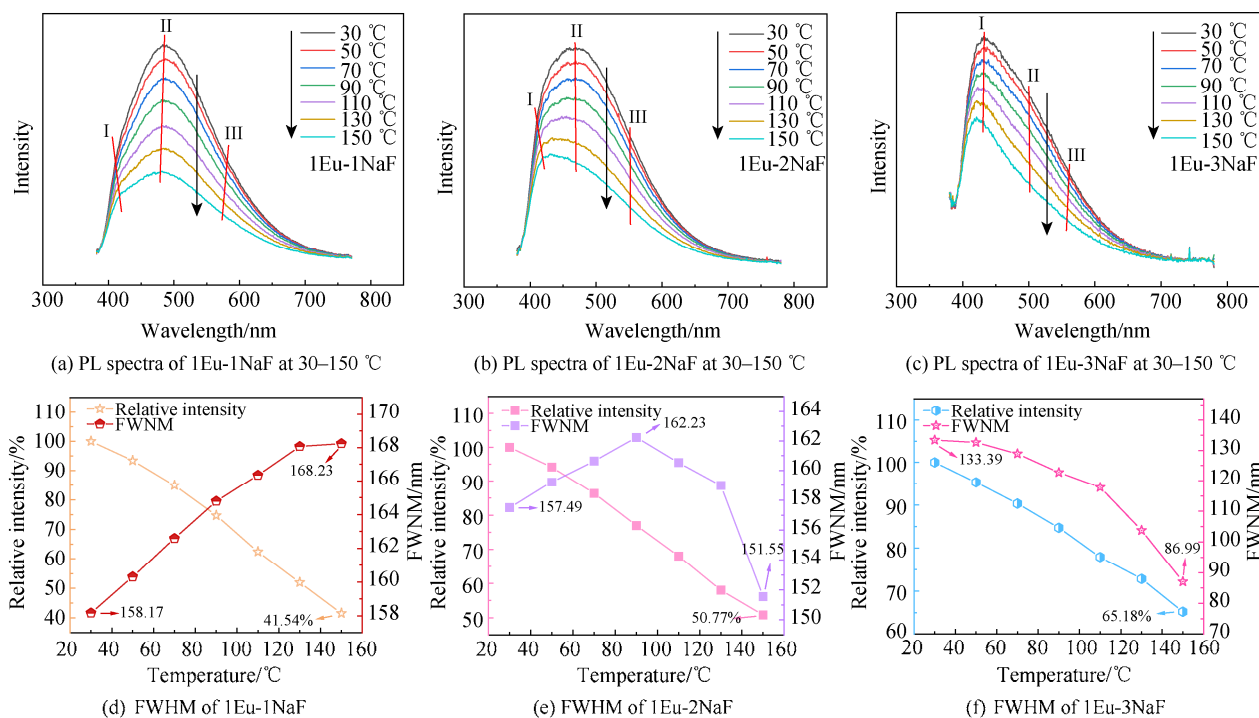
荧光粉的热猝灭主要取决于非辐射跃迁的能级势垒 ΔE , 为了进一步了解荧光粉的温度依赖性。根据 Arrhenius 公式^[36]:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_T}-1\right) \equiv \ln A - \frac{\Delta E}{kT} \quad (1)$$

其中: I_0 为 30 °C 时样品的发光强度; I_T 为温度 T 时样品的发光强度; A 为常数; ΔE 为能级势垒; k 为 Boltzmann 常数(8.626×10^{-5} eV)。图 8a~图 8b

为 $\ln\left(\frac{I_0}{I_T}-1\right)$ 和 $-\frac{1}{T}$ 的线性关系, 图中斜率表示

产生热猝灭现象需要克服的能级势垒 ΔE , ΔE 值越大, 荧光粉的热稳定性越好。随着 $NaCl$ 掺杂浓度增大, 计算得出荧光粉的能级势垒分别为 $\Delta E_1=0.316$ eV, $\Delta E_2=0.320$ eV 和 $\Delta E_3=0.319$ eV。随着 NaF 掺杂浓度增大, 计算得出荧光粉的能级势垒分别为 $\Delta E_1=0.324$ eV, $\Delta E_2=0.342$ eV 和 $\Delta E_3=0.369$ eV。随着 NaF 的引入, 荧光粉的能级势垒均逐渐增大, 进一步说明随着 NaF 的引入荧光粉具有更好的热稳定性。制备的荧光粉能级势垒 ΔE 均大于 0.316 eV, 说明该荧光粉的热稳定性较好。

图 6 1Eu-xNaCl 在 30~150 °C 的 PL 谱($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm)及主发射强度和半峰全宽(FWHM)Fig. 6 PL and the emission intensity and full width at half maximum (FWHM) of 1Eu-xNaCl($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm) at 30~150 °C图 7 1Eu-xNaF 在 30~150 °C 的 PL 谱($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm)及主发射强度和半峰全宽(FWHM)Fig. 7 PL and the emission intensity and full width at half maximum (FWHM) of 1Eu-xNaF($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm) at 30~150 °C

2.5 荧光粉的潜在应用

图 9a 为 1Eu-xNaCl、1Eu-xNaF 以及随着温度的升高(30~150 °C), 在 365 nm 激发下 1Eu-1NaCl 荧光粉的色坐标。由图 9a 可见, 随着 NaCl 掺杂浓度的增大, 荧光粉的色坐标由黄色逐渐向青色移动, 随着 NaF 掺杂浓度的增大, 荧光粉的色坐标由黄色逐

渐向蓝白色移动, 荧光粉 CIE 色坐标都列于表 2 中。随温度升高, 1Eu-1NaCl 荧光粉的色坐标由黄绿光逐渐向白光移动, 因此该粉体在检测领域具有一定的应用潜力。由图 9b 可见, 在 365 nm 紫外光激发下, 随着温度的升高, “An Hui”图案逐渐变成白光。没有紫外光激发时“An Hui”图案为白色, 有紫外光

激发的“An Hui”图案为青色，图片颜色色差明显，因此荧光粉在防伪领域具有一定的应用潜力。综上

所述，所制备的系列荧光粉在可调发光、检测和防伪领域有着广泛的应用前景。

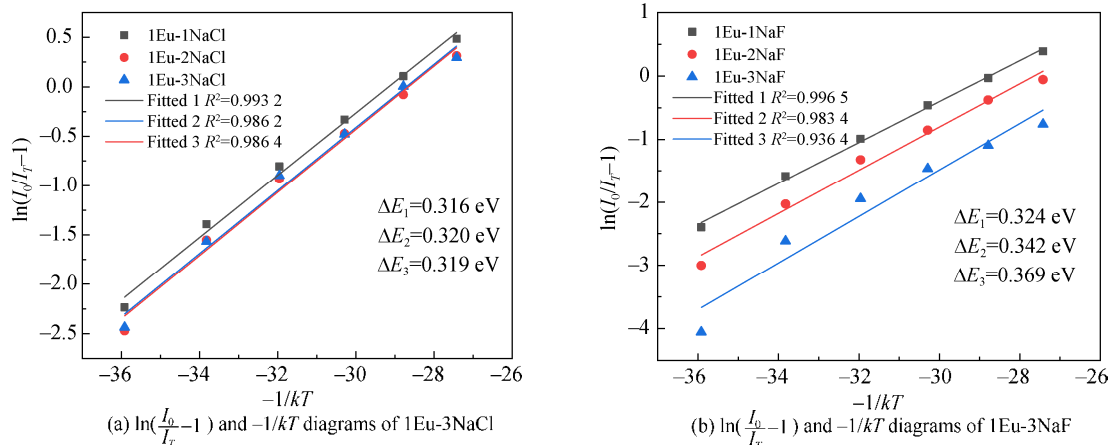
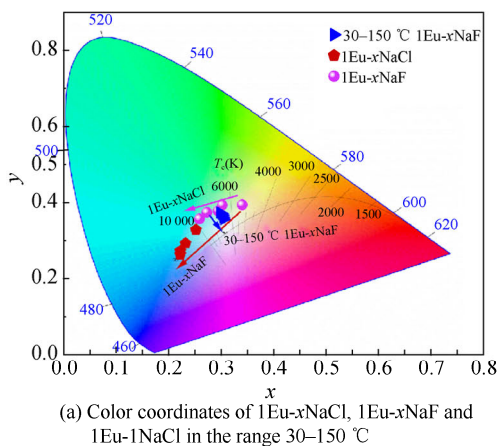
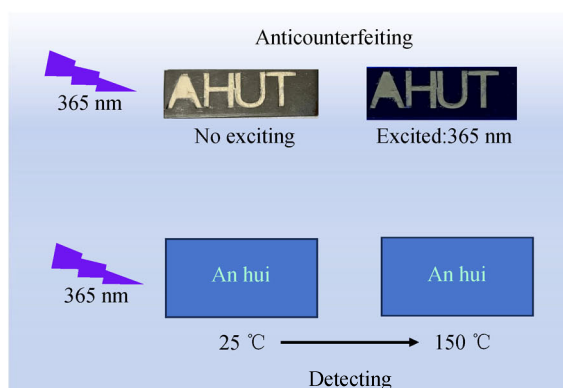


图 8 1Eu-xNaCl 和 1Eu-xNaF 在 30~150 °C 的 $\ln\left(\frac{I_0}{I_T}-1\right)$ 和 $-\frac{1}{kT}$ 图

Fig. 8 $\ln\left(\frac{I_0}{I_T}-1\right)$ and $-\frac{1}{kT}$ diagrams of 1Eu-xNaCl and 1Eu-xNaF ($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm) at 30–150 °C



(a) Color coordinates of 1Eu-xNaCl, 1Eu-xNaF and 1Eu-1NaCl in the range 30–150 °C



(b) “An Hui” pattern at 25 °C and 150 °C

图 9 1Eu-xNaCl、1Eu-xNaF 及 1Eu-1NaCl 在 30~150 °C 内的色坐标($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm)与“An Hui”图案在 25 °C 和 150 °C 的照片($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm)

Fig. 9 Color coordinates of 1Eu-xNaCl, 1Eu-xNaF and 1Eu-1NaCl in the range 30–150 °C ($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm) and “An Hui” pattern at 25 and 150 °C ($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm)

表 2 不同 NaCl/NaF 掺杂浓度荧光粉在 365 nm 激发下的 CIE 色坐标

Table 2 CIE color coordinates of phosphor under 365 nm excitation with changes in NaCl/NaF doping concentrations

Points	Samples	CIE (x, y)	CCT/K	Color purity/%
1	1Eu	(0.333 3, 0.389 6)	5473	91.76
2	1Eu-1NaCl	(0.294 1, 0.386 9)	6942	84.46
3	1Eu-2NaCl	(0.286 9, 0.371 8)	7401	86.48
4	1Eu-3NaCl	(0.265 0, 0.365 6)	8600	80.53
5	1Eu-5NaCl	(0.251 3, 0.348 3)	9872	75.14
6	1Eu-1NaF	(0.246 6, 0.319 8)	11 477	72.39
7	1Eu-2NaF	(0.228 2, 0.283 9)	17 360	72.92
8	1Eu-2.5NaF	(0.219 1, 0.263 2)	24 619	70.32
9	1Eu-3NaF	(0.219 4, 0.255 0)	28 202	69.22

3 结论

采用玻璃弛豫结晶法制备了一系列的 $\text{Mg}_{2-x}\text{Na}_x\text{AlSiO}_{18-x}\text{Q}_x:1\%\text{Eu}^{2+}$ ($\text{Q}=\text{Cl}, \text{F}$) 荧光粉，研究了引入 Na^+ 位、 Cl^-/F^- 取代 O^{2-} 对 Eu^{2+} 在 $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 结构中占位的影响，探寻为发光结构探针区分亚晶结构的演变机制。引入 Na^+ 位及阴离子 Cl^-/F^- 取代 O^{2-} 来调控 Eu^{2+} 选择性占位，实现蓝光到黄光温度高敏性发射。 Cl^-/F^- 取代 O^{2-} 使通道六元环结构开环利于 Eu^{2+} 占据通道位，形成的 $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ 结构占比由 33.32% 提高到 64.89%。引入 Na^+ 位时， F^- 的存在使 Eu^{2+} 占据 Na^+ 位形成 $\text{Eu}_{\text{Na}}^{2+}$ 结构占比提高至 18.63%。该系列荧光粉在 NaF 的引入时能明显改

进其热猝灭性能, 150 °C 时具有优越的热稳定性。该系列荧光粉可广泛应用于可调发光、检测和防伪领域。

参考文献:

- [1] YANG N, HOU G Q, LI F F, et al. Regulating afterglow of LiGa_5O_8 : Cr^{3+} for dynamic anti-counterfeiting[J]. *Opt Mater*, 2024, 147: 114593.
- [2] WANG G H, WANG T, BAI Y, et al. High-temperature dynamic luminescence of MgGa_2O_4 : Tb^{3+} , Er^{3+} phosphors for advanced anti-counterfeiting and information encryption[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(1): 1130–1136.
- [3] LI G G, TIAN Y, ZHAO Y, et al. Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(23): 8688–8713.
- [4] CHEN G J, LUO L H, LI W P, et al. Designing tunable luminescence in $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ -codoped $\text{Ca}_5\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ phosphors for white light-emitting diode and optical anti-counterfeiting applications[J]. *Mater Today Chem*, 2022, 26: 101038.
- [5] XIAO X, SUN Q, LI Z L, et al. Synthetic design of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$: $\text{Eu}^{2+/3+}$ for multi-functional applications in anti-counterfeiting, temperature and pressure sensing[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(1): 1461–1473.
- [6] GAO R B, CHEN C H, JIN M K, et al. Rare earth-based halide double perovskite phosphor $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$: Yb^{3+} , Er^{3+} for multi-mode anti-counterfeiting application[J]. *Mater Res Bull*, 2024, 172: 112651.
- [7] TIAN S L, FENG P, DING S S, et al. A color-tunable persistent luminescence material LiTaO_3 : Pr^{3+} for dynamic anti-counterfeiting[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 899: 163325.
- [8] DORENBOS P. A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds[J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2012, 2(2): R3001–R3011.
- [9] YE S, XIAO F, PAN Y X, et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties[J]. *Mater Sci Eng R Rep*, 2010, 71(1): 1–34.
- [10] HUANG X X, SUN J C, SHENG X W, et al. Understanding the emission redshift in $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu^{2+} with increasing Eu doping concentration from density functional calculations[J]. *J Lumin*, 2017, 185: 187–191.
- [11] LI C Y, XIAO Q H, FU Y, et al. Effects of Eu^{2+} doping on the structure and luminescence properties of strontium borosilicate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2021, 552: 120453.
- [12] WEI D L, SEO H J. Determination of phase-formation of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($x = 0-1$) cordierite solid-solutions via crystallographic sites and luminescence dynamics of Mn^{2+} centers[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(23): 7899–7907.
- [13] SHAO B H, WANG C. $\text{BaCa}_{13}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$: Ce^{3+} —A blue phosphor with high brightness, high internal quantum efficiency and excellent thermal stability for w-LEDs[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(11): 19301–19308.
- [14] YANG J J, HE P H, XIE Y J, et al. A high absorption efficiency blue-emitting phosphor $\text{NaSrScSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} for near-UV-pumped white light-emitting diodes[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 903: 163815.
- [15] WAN Y J, DANG P P, LIU D J, et al. Highly efficient narrow-band green-emitting $\text{Na}_3\text{K}_5(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_8$: Eu^{2+} phosphor with low thermal quenching[J]. *Chem Mater*, 2023, 35(24): 10702–10712.
- [16] CHEN J, LIU Y G, LIU H K, et al. The luminescence properties of novel α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$: Eu^{2+} phosphor prepared in air[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(35): 18234–18239.
- [17] CHEN W B, WANG Y Z, XU J, et al. Red-emitting cordierite ceramic enabling general healthy warm white laser lighting[J]. *Laser Photonics Rev*, 2024, 18(2): 2300963.
- [18] HU T, NING L X, GAO Y, et al. Glass crystallization making red phosphor for high-power warm white lighting[J]. *Light Sci Appl*, 2021, 10(1): 56.
- [19] STEFAŃSKA D, DEREN P J. High efficiency emission of Eu^{2+} located in channel and Mg-site of $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ cordierite and its potential as a Bi-functional phosphor toward optical thermometer and white LED application[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, 8(22): 2001143.
- [20] SONG K, YU H, NIE Q M, et al. Synthesis and luminescence characteristics of $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$: Eu^{2+} and nitrided $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$: Eu^{2+} phosphors[J]. *J Lumin*, 2020, 224: 117317.
- [21] KIM D, KIM S C, BAE J S, et al. Eu^{2+} -activated alkaline-earth halophosphates, $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$: Eu^{2+} ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) for NUV-LEDs: Site-selective crystal field effect[J]. *Inorg Chem*, 2016, 55(17): 8359–8370.
- [22] YU H, ZHOU L Y, YE R G, et al. Tunable emission of $\text{Li}_4\text{SrCaSi}_2\text{O}_{4-y}\text{N}_{2y/3}$: Eu^{2+} phosphors based on anion substitution induction for WLEDs and optical thermometry[J]. *Dalton Trans*, 2022, 51(18): 7333–7342.
- [23] WU H Y, LI H M, JIANG L H, et al. Design of a mixed-anionic-ligand system for a blue-light-excited orange-yellow emission phosphor $\text{Ba}_{1.31}\text{Sr}_{3.69}(\text{BO}_3)_3\text{Cl}$: Eu^{2+} [J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(9): 3040–3050.
- [24] CHEN C J, ZHUANG Y X, TU D, et al. Creating visible-to-near-infrared mechanoluminescence in mixed-anion compounds $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}$ and SrZnSO [J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104329.
- [25] HUANG Y L, CHO E, JANG K, et al. A blue luminescence glass-ceramics of Eu^{2+} ions activated Li_2O – BaO – B_2O_3 [J]. *J Rare Earths*, 2008, 26(2): 215–219.
- [26] LIU K, SCHMEDAKE T A, TSU R. A comparative study of colloidal silica spheres: Photonic crystals versus Bragg's law[J]. *Phys Lett A*, 2008, 372(24): 4517–4520.
- [27] SINGH V, CHAKRADHAR R P S, RAO J L, et al. Luminescence and EPR studies of Eu^{2+} doped $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ blue light emitting phosphors[J]. *J Lumin*, 2010, 130(4): 703–708.
- [28] WANG Y Y, ZHANG S J, ZHANG Y M, et al. Oxygen vacancy defect engineering of porous single-crystal VO_2 nanobelts for aqueous zinc ion battery cathodes[J]. *Electrochim Acta*, 2024, 475: 143623.
- [29] ZHU H R, ZHANG C, XIE K F, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants over $\text{MoS}_2/\text{Ag-ZnFe}_2\text{O}_4$ Z-scheme heterojunction: Revealing the synergistic effects of exposed crystal facets, defect engineering, and Z-scheme mechanism[J]. *Chem Eng J*, 2023, 453: 139775.
- [30] ZOU X K, ZHANG H R, LI W, et al. Ultra-wide vis–NIR $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$: Eu^{2+} , Cr^{3+} phosphor containing unusual NIR luminescence induced by Cr^{3+} occupying tetrahedral coordination for hyperspectral imaging[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, 10(19): 2200882.
- [31] LI H, LI R, CHANG C. Red persistent luminescent $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_{5-x}\text{S}_x\text{Cl}_2$: Eu^{2+} , Tm^{3+} phosphors based on lattice engineering[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(6): 9893–9900.
- [32] ALI KHAN S, KHAN N Z, SOHAIL M, et al. Modern aspects of

- strategies for developing single-phase broadly tunable white light-emitting phosphors[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(38): 13041–13071.
- [33] SUN J B, XIONG Y, CAO F B, et al. Sites occupancy of $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ codoped $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.5})(\text{Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_7$ blue–green phosphors[J]. *Opt Mater*, 2022, 124: 112037.
- [34] ZHU Y L, LIANG Y J, LIU S Q, et al. New insight into the structure evolution and site preferential occupancy of $\text{Na}_2\text{Ba}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)_2$: Eu^{2+} phosphor by cation substitution effect[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 698: 49–59.
- [35] TIAN H D, SETO T, ZHOU Y H, et al. Nano-coprecipitation route synthesis of highly-efficient submicron $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$: Eu^{2+} phosphors with enhanced thermal stability for MicroLED color conversion[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(23): 28215–28227.
- [36] ZHANG S Y, NAKAI Y, TSUBOI T, et al. Luminescence and microstructural features of Eu-activated LiBaPO_4 phosphor[J]. *Chem Mater*, 2011, 23(5): 1216–1224.

Regulation of Eu^{2+} Occupancy Luminescence in α -cordierite by Cl^-/F^- Substitution and Na^+ Site Addition

DENG Wenjiao^{1,2}, ZHU Weihua², ZHANG Zhifeng^{1,2}, LIU Jian¹, CAO Fabin^{1,2}, SHEN Xingmei¹

(1. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction&Resources Recycling, Anhui University of Technology, Ministry of Education, Maanshan 243002, Anhui, China; 2. Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Comprehensive Utilization of Resources, Anhui Industrial University, Maanshan 243002, Anhui, China)

Extended Abstract

With the development of technology and the increasing emphasis on patent protection, anti-counterfeiting technologies are emerging one after another. Among numerous anti-counterfeiting technologies, photoluminescence anti-counterfeiting technology is widely used in the field of anti-counterfeiting due to its excellent optical properties. However, traditional fluorescent powder anti-counterfeiting only changes its color when the UV excitation light source is changed, lacking dynamic changes in the time dimension. Therefore, it is necessary to develop an efficient anti-counterfeiting new luminescent material. Currently, the use of cation substitution and multiple occupied sites has become a popular strategy for tunable emission. Due to the interaction between activators and anions, the energy difference between the energy levels of the luminescent center ion can be altered. Therefore, anion substitution can also be an effective strategy to adjust the photoluminescence performance. This article describes the preparation of $\text{Mg}_{2-x}\text{Na}_x\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18-x}\text{Q}_x:1\%\text{Eu}^{2+}$ ($\text{Q}=\text{Cl}, \text{F}$) by glass relaxation crystallization method, which introduces Na^+ sites and replaces O^{2-} with $2\text{F}^-/2\text{Cl}^-$ to achieve the opening of the $[\text{Al}/\text{Si}]_6\text{O}_{18}$ hexagonal ring structure, providing a rich field environment for the central ion Eu^{2+} to enter the α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ structure: Na^+ sites, Mg^{2+} sites, and hexagonal ring channel sites. By regulating the Eu^{2+} occupation, $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$, $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ and $\text{Eu}_{\text{Na}}^{2+}$ structures are formed, achieving blue to yellow light emission.

Methods Based on the composition of $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$, a series of $\text{Mg}_{2-x}\text{Na}_x\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18-x}\text{Q}_x:1\%\text{Eu}^{2+}$ ($\text{Q}=\text{Cl}, \text{F}$) fluorescent powders (abbreviated as 1Eu^{2+} , $1\text{Eu}^{2+}-x\text{NaCl}$ and $1\text{Eu}^{2+}-x\text{NaF}$) were prepared by introducing NaCl (A.R.), NaF (A.R.), and Eu_2O_3 (A.R.), and glass crystallization after quenching the reactants in ice water. Doping concentration: NaCl are 0, 1%, 2%, 3%, and 5% molar fraction and NaF are 1%, 2.0%, 2.5%, and 3.0%. Weigh according to the set reactant stoichiometry, and grind the mixture thoroughly in an agate mortar for 30 minutes to ensure even mixing. Transfer it to a graphite crucible, place it in a well furnace, heat it up to $1550\text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of $5^\circ/\text{min}$, and keep it in an argon atmosphere for 30 minutes. Then, pour the molten reactants into ice water for rapid cooling, dry and grind to obtain the precursor glass sample PG. Finally, the precursor glass sample PG will be kept in a reducing atmosphere at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 hour, and then ground into a crystalline sample after cooling in the furnace.

Results and discussion When single doped with Eu^{2+} , Eu^{2+} occupies the Mg^{2+} and channel sites in the α -cordierite structure, forming $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ and $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ luminescent structural units. When NaF is introduced, Eu^{2+} occupies the Na^+ site to form a new luminescent structural unit $\text{Eu}_{\text{Na}}^{2+}$. Introducing NaCl/NaF can enhance the occupation of channel sites by Eu^{2+} . When F^-/Cl^- replaces O^{2-} and partially opens the hexagonal ring of the channel, the channel sites can accommodate more Eu^{2+} , which makes it easier to explain the increased $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ structure formed when NaCl/NaF is introduced. When NaCl is introduced, Eu^{2+} hardly occupies the Na^+ sites, while when NaF is introduced, as the amount of NaF introduced increases, Eu^{2+} occupies more Na^+ sites. That is because the stronger electronegativity of O^{2-} than Cl^- , replacing O^{2-} with Cl^- can introduce more covalences in the lattice, that means $\text{Eu}^{2+}-\text{Cl}^-$ has stronger contradiction and polarization than $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^{2-}$. Moreover, the ionic radius of Cl^- differs significantly from that of O^{2-} , making the formation of $\text{Eu}^{2+}-\text{Cl}^-$ more difficult. Therefore, when Cl^- is introduced, Eu^{2+} does not occupy the Na^+ sites. Similarly, when F^- is introduced, Eu^{2+} is more likely to occupy Na^+ sites. In addition, the amount of Eu^{2+} introduced is constant, and when Na^+-Cl^- is introduced, Eu^{2+} does not occupy the Na^+ sites. As the $\text{Eu}_{\text{vac}}^{2+}$ structure increases, the corresponding generated $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ structure will decrease. As a ligand, compared to $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$, the introduction of Na^+-F^- has a smaller steric hindrance and greater bonding ability due to the smaller radius and greater electronegativity of F^- (compared to O^{2-}) ions. Eu^{2+} will preferentially occupy Na^+ sites with

similar radii and then occupy Mg^{2+} sites. As the amount of NaF introduced increases, more $\text{Eu}_{\text{Na}}^{2+}$ structures are formed while the corresponding $\text{Eu}_{\text{Mg}}^{2+}$ structures decrease.

Conclusions The main conclusions of this paper are summarized as following. This article mainly studies the effect of introducing Na^+ sites and Cl^-/F^- substituted O^{2-} on the occupancy of Eu^{2+} in the α -cordierite structure. Exploring the mechanism of distinguishing subgrain structure evolution for luminescent structural probes. By introducing Na^+ sites and anionic Cl^-/F^- substituted O^{2-} to regulate the selective occupancy of Eu^{2+} , temperature sensitive emission from blue white to yellow light is achieved. Cl^-/F^- substituted O^{2-} opens the hexagonal ring structure of the channel, which facilitates the occupation of channel sites by Eu^{2+} . The proportion of the formed structure increases from 33.32% to 64.89%. When introducing Na^+ sites, the presence of F^- increases the proportion of Eu^{2+} occupying Na^+ sites to form structures to 18.63%. This series of fluorescent powders can significantly improve their thermal quenching performance when NaF is introduced, and have superior thermal stability at 150 °C. This series of fluorescent powders can be widely used in the fields of adjustable luminescence, detection, and anti-counterfeiting.

Keywords selective occupancy; substitution; luminescent structure; six element ring channel position; tunable luminescence