

文章编号: 1000-7032(2009)02-0184-05

SrB₄O₇:Eu 磷光粉的制备及其发光性能

张林进, 叶旭初

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 采用高温固相法合成了 SrB₄O₇:Eu 荧光粉, 并研究了不同原料、掺杂浓度、煅烧温度等因素对其发光性能的影响。发射光谱测试结果表明: SrB₄O₇:Eu 荧光粉的最佳 Eu 掺杂浓度为 2% 左右, 进一步增大掺杂浓度会导致浓度猝灭。煅烧温度对基质组成影响较大, 随着温度的升高, 基质中 BO₄ 四面体所占比例增大, 有利于 Eu³⁺ 离子的还原。以水合硼酸铈为原料制得样品的发光强度高于以 SrCO₃ 和 H₃BO₃ 为原料制得样品的发光强度。

关键词: 硼酸铈; 高温固相法; 水合硼酸铈; 发光特性

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引言

近年来, 以硼酸盐为基质的磷光粉因其具有制备工艺简单、煅烧温度低、发光亮度高而被认为是具有实用价值的发光材料, 如 BaB₈O₁₃^[1]、Al₁₈B₄O₃₃^[2] 等系列硼酸盐基质材料已引起研究者的关注。此外, 由于硼酸盐结构中 BO₄ 四面体能够抑制二价稀土离子受空气的侵袭而氧化, 以 SrB₆O₁₀、Sr₂B₅O₉X (X = Cl, Br) 及 SrB₄O₇ 为代表的含有 BO₄ 四面体基团的硼酸盐引起了研究者的广泛关注^[3~5]。Stefani 等^[6] 对分别采用 Pechini 法、燃烧法和高温固相法制备的 SrB₄O₇:Eu²⁺ 磷光粉进行了比较分析, 结果表明, 稀土离子的发光性能与基质组成密切相关, 高温固相法与 Pechini 法更易制得纯相 SrB₄O₇ 稀土掺杂磷光粉, 有利于二价稀土离子的发光。Dotsenko 等^[7] 比较了 SrB₂O₄、SrB₆O₁₀、SrB₄O₇ 等多种硼酸铈基质对二价稀土离子稳定性的影响, 认为 SrB₄O₇ 最有利于三价稀土离子的还原。本文以 SrB₄O₇ 为基质, 铕离子为激活剂, 探讨不同原料、煅烧温度、掺杂浓度等因素对铕离子发光性能的影响。

2 实验

制备过程中分别采用了不同的原料进行高温

固相反应。实验一: 采用 Eu₂O₃ (99.99%) 和实验室合成的 SrB₂O₄ · 4H₂O、SrB₆O₁₀ · 5H₂O 为原料。将化学配比的原料研磨均匀, 于 400 °C 预烧 2 h, 取出再研磨, 然后于一定温度条件下煅烧 4 h。煅烧温度分别为 750, 800, 850, 900 °C, 铕掺杂浓度分别为 [n(Eu): n(Sr)] 1.0%, 2.0%, 4.0%, 6.0%, 8.0%。实验二: 采用 SrCO₃ (AR)、H₃BO₃ (AR) 及 Eu₂O₃ (99.99%) 为原料, 制备方法同实验一。

XRD 测量采用 D max/RB X 射线衍射仪, 激发光谱和发射光谱测量使用 AMINCO-Bowman Series2 型荧光分光光度计, 测试均是在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 1 是采用实验一的合成路线在不同温度条件下制备的 SrB₄O₇:0.02Eu 磷光粉的 XRD 图谱。可以看出, 在温度较低的时候, SrB₂O₄、SrB₄O₇ 和 SrB₆O₁₀ 三相并存, 随着温度的升高, SrB₄O₇ 的衍射相对强度逐渐增强, 而 SrB₆O₁₀ 和 SrB₂O₄ 的衍射峰逐渐减弱, 并于 900 °C 时消失。图 1(a) 与国际晶体标准数据库中的 No. 74-1587 一致, 对应 SrB₄O₇ 相。少量掺杂的铕没有改变样品的晶体

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-11-24

作者简介: 张林进 (1981 -), 男, 江苏通州人, 博士研究生, 主要从事材料加工工程、CFD 数值模拟等相关方面的研究。

E-mail: zljy1027@sohu.com, Tel: (025)83587227

结构。这是由于 Eu^{2+} (0.117 nm)、 Eu^{3+} (0.095 nm) 与 Sr^{2+} (0.113 nm) 之间的离子半径相差分别为 3.5% 及 15.9%, Eu^{2+} 取代 Sr^{2+} 容易进行, 而 Eu^{3+} 可形成有限取代^[8]。

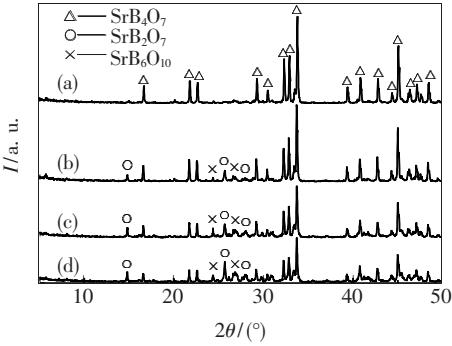


图1 不同温度制备的 $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:0.02Eu}$ 磷光粉的 XRD 图谱

Fig.1 The XRD patterns of $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:0.02Eu}$ prepared with different temperature. (a) 900 °C; (b) 850 °C; (c) 800 °C; (d) 750 °C.

3.2 发射光谱和激发光谱

图2 是样品在 240 nm 波长激发下的发射光谱图(原料: $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 Eu_2O_3 ; 钕掺杂浓度: 2%; 煅烧温度: 900 °C; 煅烧时间: 4 h, 样品名记为 SBE)。从图中可以看出, 主峰位于 367 nm, 对应于 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ ($^8\text{S}_{7/2}$) 能级跃迁。此外, 在 614 nm 左右存在一个较弱的峰。为进一步考察该处的发射峰, 以 614 nm 为监测波长, 测得激发光谱如图3 所示。362, 381, 394, 414, 468 nm 处的激发峰分别对应于 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 吸收跃迁中的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 及 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 跃迁, 其中位于 394 nm 的激发峰最强。图4 是 394 nm 激发下的发射光谱图。从图中可以看出, 在 394 nm 近紫外光的激发下, 500 ~ 750 nm 出现了较明显的发射峰, 其中, 588, 600 nm 分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 、 $^7\text{F}_1$ 的能级跃迁; 614 nm 对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的能级跃迁; 651 nm 对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的能级跃迁; 700 nm 对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 的能级跃迁。一般来说^[9], 当 Eu^{3+} 处于中心对称的格位时, 将以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁为主, 而处于非中心对称格位时, 常以 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁为主。显然, 从图4 中可以发现, 位于 614 nm 处的电偶极跃迁发射最强, 故 Eu^{3+} 在 SrB_4O_7 中主要处于非中心对称的格位。

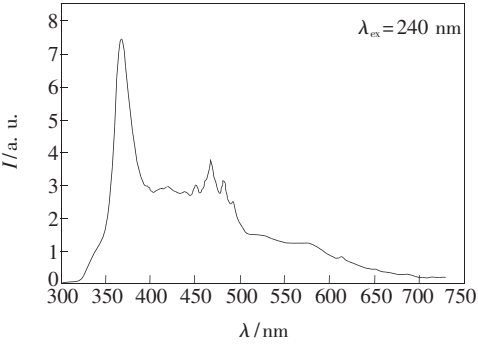


图2 样品 SBE 的发射光谱图

Fig.2 Emission spectra of sample SBE

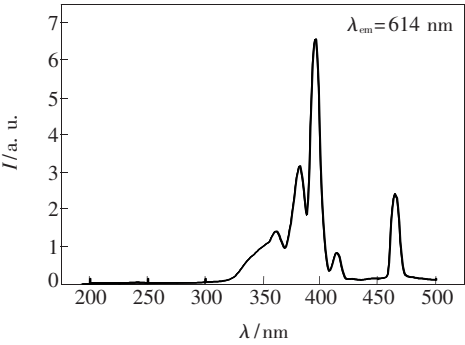


图3 样品 SBE 的激发光谱

Fig.3 Excitation spectra of sample SBE

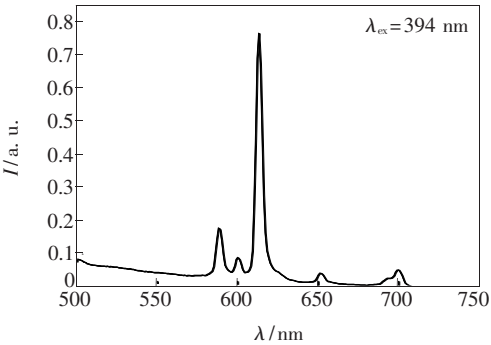
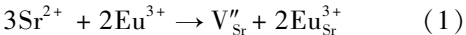
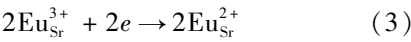


图4 样品 SBE 的发射光谱

Fig.4 Emission spectra of sample SBE

综合图2 ~ 4 可以看出, 钕离子以 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 共同存在于基质 SrB_4O_7 中。样品是在高温空气条件下合成的, 也就是说在非还原气氛下实现了 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的还原。这是因为, 当以 Eu^{3+} 取代 SrB_4O_7 中的 Sr^{2+} 时, 为了维持电荷平衡, 产生了带负电荷的锶空位 V_{Sr}'' , 此负电荷使掺入的 Eu^{3+} 还原成二价 Eu^{2+} 而取代 Sr^{2+} 的格位 ($\text{Eu}_{\text{Sr}}^{2+}$), 可能的反应式如下^[10]:





同时, SrB_4O_7 中存在四面体硼酸根 BO_4 的三维网络结构, 这样的结构可包围被缺陷所还原的二价稀土离子, 从而保护它不致被外界的空气所氧化。因此, 这种还原过程即使在高温和空气下也可进行^[3,4]。

3.3 发光强度

磷光粉的发光强度主要取决于掺入稀土离子的含量, 即发光中心的多少, 因而, Eu^{2+} 的含量是影响样品最强发射峰 ($\lambda_{\text{ex}} = 240 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 367 \text{ nm}$) 发光强度的主要因素。图 5 是样品最强发射峰峰值强度与掺杂浓度的关系图。从图中可以看出, 铕掺杂浓度的变化对发光强度影响比较明显。当铕掺杂浓度较低时 ($x < 2\%$), 发光强度随着掺杂浓度的增大而增强, 这是因为随着掺杂浓度的增大, 基质中发光中心增多而引起的。当掺杂浓度进一步增大, 发光强度随掺杂浓度的增大而减弱, 发生了浓度猝灭。 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ 磷光粉的最佳掺杂浓度为 2% 左右。

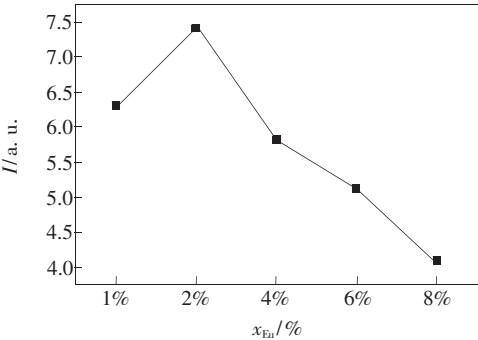


图 5 发光强度与 Eu 掺杂浓度的关系图

Fig. 5 Relation between emission intensity and Eu doping concentration

图 6 是最强发射峰峰值强度随煅烧温度的变化曲线。从图中可以看出, 随着温度的升高, 发光强度持续增强, 且在 900 °C 时发光强度的增强比较明显。结合图 1 可知, 当煅烧温度比较低时, 产物中同时存在 SrB_2O_4 、 SrB_4O_7 及 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$, 其中在 SrB_2O_4 中硼氧基团均为 BO_3 三角形, SrB_4O_7 中均为 BO_4 四面体, 而 $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ 中两种基团并存。 BO_4 四面体结构可包围被缺陷所还原的二价稀土离子, 从而保护它不致被外界的空气所氧化。因此随着温度的升高, 基质中 BO_4 四面体所占比例增大, 有利于 Eu^{3+} 离子的还原, 因此能够形成更多的 Eu^{2+} 发光中心, 有利于增强 Eu^{2+} 发光强度。

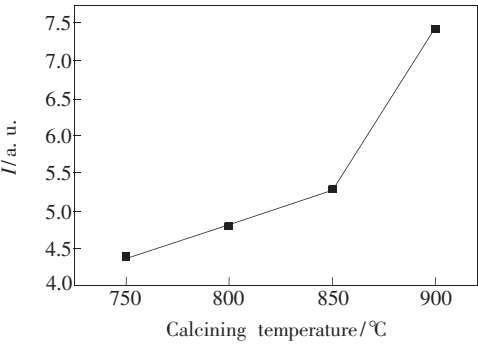


图 6 发光强度与煅烧温度的关系图

Fig. 6 Comparison of emission intensity at different calcining temperatures

图 7 是不同原料制得样品的发光光谱图。从图中可以看出, 以水合硼酸锶为原料的样品 SBE 的发光强度明显高于以 SrCO_3 和 H_3BO_3 为原料的样品。图 8 是二者的 XRD 图谱。

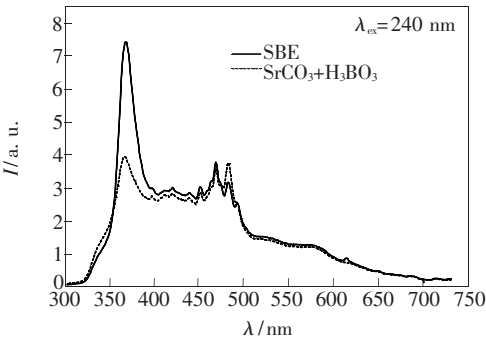


图 7 不同原料制得 $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.02\text{Eu}$ 的发光光谱图

Fig. 7 Emission spectra of $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.02\text{Eu}$ synthesized by different raw materials

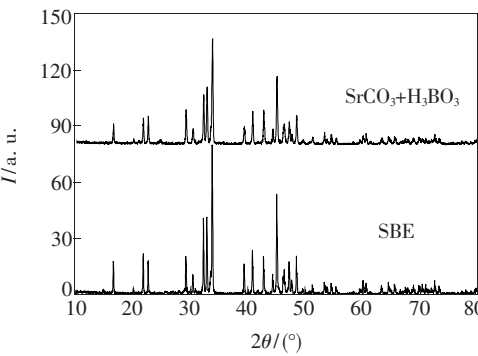


图 8 不同原料制得 $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.02\text{Eu}$ 的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of $\text{SrB}_4\text{O}_7:0.02\text{Eu}$ synthesized by different raw materials

4 结 论

(1) 采用不同的原料进行高温固相反应, 制

得 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ 磷光粉, 并对其发光性能进行了研究。

(2) $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ 磷光粉的最佳掺杂浓度为 2% 左右, 进一步增大掺杂浓度会导致浓度猝灭。

(3) 煅烧温度对基质组成影响较大, 随着温度的升高, 基质中 BO_4 四面体所占比例增大, 有利

于 Eu^{2+} 离子的还原, 形成了更多的发光中心, 有利于增强发光强度。

(4) 以水合硼酸铈为原料制得的样品的发光强度高于以 SrCO_3 和 H_3BO_3 为原料制得样品的发光强度。

参 考 文 献:

- [1] Zeng Qinghua, Pei Zhiwu, Su Qiang, *et al.* Luminescence properties of Sm^{2+} in barium octaborates ($\text{BaB}_8\text{O}_{13}:\text{Sm}^{2+}$) [J]. *J. Lumin.*, 1999, **82**(3):241-249.
- [2] Zhou Jianguo, Zhao Fengying, Guo Baoshen, *et al.* Preparation of aluminum borate containing Eu^{3+} and Th^{3+} ions and luminescence characteristics [J]. *Chem. Res. Appl.* (化学研究与应用), 2000, **12**(4):409-412 (in Chinese).
- [3] Zeng Qinghua, Pei Zhiwu, Wang Shubing, *et al.* The reduction of Eu^{3+} in $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ prepared in air and the luminescence of $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Eu}$ [J]. *J. Alloys Compd.*, 1998, **275-277**:238-241.
- [4] Pei Zhiwu, Zeng Qinghua, Su Qiang. The application and a substitution defect model for $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reduction in non-reducing atmospheres in borates containing BO_4 anion groups [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, **61**(1):9-12.
- [5] Wu Xu, Peterson J R. Emission from divalent dysprosium (Dy^{2+}) in crystalline strontium tetraborate [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2001, **22**(4):367-371 (in Chinese).
- [6] Stefani R, Maia A D, Teotonio E E S, *et al.* Photoluminescent behavior of $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{RE}^{2+}$ ($\text{RE} = \text{Sm}$ and Eu) prepared by Pechini, combustion and ceramic methods [J]. *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**(4):1086-1092.
- [7] Dotsenko V P, Berezovskaya I V, Efryushina N P, *et al.* Influence of the crystal structure on the stability of Ln^{2+} in strontium borates [J]. *Radiat. Meas.*, 2007, **42**(4-5):803-806.
- [8] Li Zhonghe. *Crystalline Chemistry* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1989, 91 (in Chinese).
- [9] He Xianghong, Zhou Quanfa, Yu Xibin. Preparation, luminescent properties and energy transfer of Sr_2CeO_4 phosphors doped with Eu^{3+} [J]. *Chin. Rare Earths* (稀土), 2006, **27**(4):86-90 (in Chinese).
- [10] Su Qiang, Zeng Qinghua, Pei Zhiwu. Preparation of borates doped with divalent rare earth ions (RE^{2+}) in air and spectroscopy of divalent rare earth ions ($\text{RE}^{2+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$) [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2000, **16**(2):293-298 (in Chinese).

Synthesis and Luminescent Properties of $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ Phosphors

ZHANG Lin-jin, YE Xu-chu

(College of Material Science and Engineer, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: In recent years, the borate-based phosphors have attracted great interest due its easy synthesis, low preparative temperature and high fluorescent yields. Many borates which contain BO_4 group have attracted more and more attention, because the tetrahedral structure of BO_4 can restrain the oxidation of divalent rare-earth ions. The typical representations of better borate matrix are $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) and SrB_4O_7 . Strontium borate phosphors are usually synthesized by traditional solid state reactions by using SrCO_3 and H_3BO_3 as raw materials. However, less attention has been paid to the influence of synthesis route on the final performance of the products. In this work, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ phosphors were prepared using hydrated strontium borates ($\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) as raw materials. The effect of doping concentration and post-calcining temperature on the luminescence properties was studied. It was found that Eu ions with two oxidation

states (+2 and +3) coexist in the SrB_4O_7 host. The emission spectrum shows that the main emission peak located at 367 nm , which is attributed to Eu^{2+} ions transition from $4f^65d$ to $4f^7(^8S_{7/2})$. The emission peaks of Eu^{3+} ions located at 588 , 600 , 614 , 651 and 700 nm corresponding to the transitions $^5D_0\rightarrow^7F_0$, $^5D_0\rightarrow^7F_1$, $^5D_0\rightarrow^7F_2$, $^5D_0\rightarrow^7F_3$, $^5D_0\rightarrow^7F_4$ respectively. Among them , the dominant emission is the electric-dipole transition $^5D_0\rightarrow^7F_2$, indicating that the Eu^{3+} ion occupies asymmetrical center in lattice.

The emitting intensity mainly depends on the amount of luminescence center which is relate to the doping concentration. The emitting intensity increases to a maximum with the increment of doping concentration , and then it decreases because of concentration quenching. When the Eu concentration is about 2% , the maximum of emitting intensity occurs. Post-calcining temperature influences on the chemical structure form of resultant powder. SrB_2O_4 , SrB_6O_7 and SrB_4O_7 are formed when the post-calcining temperature is lower than 900 $^{\circ}\text{C}$. In these borates , SrB_2O_4 contains only triangular BO_3 groups , SrB_4O_7 contains only tetrahedral BO_4 groups , and $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ contains both the BO_3 and BO_4 groups. As the temperature elevates , the proportion of SrB_4O_7 increases and the single phase of SrB_4O_7 can be obtained at 900 $^{\circ}\text{C}$. As a fact that the BO_4 groups can stabilize the divalent rare-earth ions to avoid oxidation , so that more Eu^{3+} ions can be reduced to be Eu^{2+} ions and the emission intensity would increase. It was also found that the emission intensity from the sample synthesized using hydrated borates is higher than that from the sample synthesized by traditional route.

Key words: strontium borate; high-temperature solid state reaction; hydrated strontium borate; luminescent properties

CLC number: O482.31 **PACS:** 78.55.Hx **PACC:** 3250F; 7855 **Document Code:** A

Received date: 2008-08-25



《发光学报》2008 年在长编委编委会会议纪要

2008 年 6 月 26 日在中科院长春光机与物理所召开了《发光学报》2008 年编委会,在长编委参加了会议。会议由申德振主编主持,编委们听取了编辑部 2007 年《发光学报》编辑部工作情况、学报的现状 & 发展趋势的报告,并对学报的现状和发展形势、学报的建设等进行了积极认真的讨论。会上,编委们还就 Ei 数据库中国区总代表 2008 年 5 月访问《发光学报》编辑部并对《发光学报》提出的建议和要求提出了细致、可行的建议。

1. 编委们充分肯定了学报 2007 年的发展和取得的成绩。
2. 对学报下一步发展与征稿情况提出了积极有益的建议,并一致通过了关于《发光学报》编委会成员有义务为学报投稿、组稿的建议和要求。
3. 建议进一步增加英文论文稿件的刊登数量,早日和国际期刊语言接轨,鼓励作者用英语写论文,并提出集中排版或单期出版英语撰写论文专辑的建议。
4. 按照 Ei 的建议和要求进行改进现有的排版和出版状况,合理安排论文版面和研究群体的论文。
5. 建议向在发光学领域工作时间比较长的专家和研究群体征集稿件,主要是他们在比较长的时间里研究工作的总结或在某个领域重点研究成果。

会议结束后,编委们一起合影留念。