

高温固相法制备 $K_{1-x}Sr_4(BO_3)_3:xPr^{3+}$ 荧光粉及其光致发光性质研究

马诗章^{1,2}, 冯文林^{1,2}, 彭志清¹

¹重庆理工大学理学院, 重庆 400054;

²现代光电检测技术与仪器重庆市高校重点实验室, 重庆 400054

摘要 采用高温固相法成功制备了 $K_{1-x}Sr_4(BO_3)_3:xPr^{3+}$ 发光材料。X 射线衍射图谱表明, 所合成的样品具有 Ama2 空间点群对称结构。扫描电子显微镜分析结果表明, 样品颗粒分散度和结晶性好, 形貌不规则且表面分布有毛绒状细丝。当 Pr^{3+} 的掺杂摩尔分数为 1% 时, 样品发光强度最大。样品吸收光谱、漫反射光谱与激发谱、发射谱呈现良好的镜像关系。

关键词 材料; $KSr_4(BO_3)_3:Pr^{3+}$ 荧光粉; 高温固相法; 光致发光

中图分类号 O482.31 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0516001

Photoluminescence Properties of $K_{1-x}Sr_4(BO_3)_3:xPr^{3+}$ Phosphors Prepared by High-Temperature Solid-State Method

Ma Shizhang^{1,2}, Feng Wenlin^{1,2}, Peng Zhiqing¹

¹School of Science, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

²Key Laboratory of Modern Photoelectric Detection Technology and Instrument,
Chongqing Municipal Education Commission, Chongqing 400054, China

Abstract Luminescent materials of $K_{1-x}Sr_4(BO_3)_3:xPr^{3+}$ are successfully prepared with the high-temperature solid-state method. The X-ray diffraction patterns show that the synthesized sample has a symmetrical structure of Ama2 space point group. The scanning electron microscopy analysis results show that the sample has good dispersion degree and crystallinity although its appearance is irregular and fluffy. When the doped mole fraction of Pr^{3+} is 1%, the light intensity of the sample reaches the maximum. The absorption and diffuse reflection spectra are well enantiomorphic with excitation and emission spectra.

Key words materials; $KSr_4(BO_3)_3:Pr^{3+}$ phosphor; high-temperature solid-phase method; photoluminescence

OCIS codes 160.2540; 160.4760; 300.2530

1 引 言

稀土掺杂的发光材料有着广泛的应用,吸引了众多研究者的关注^[1-5]。其中,红色荧光粉在发光二极管(LED)的应用中起着十分重要的作用,它可以解决蓝光芯片与黄色荧光粉封装的LED发出的白光颜色偏冷的问题。大量研究表明^[6-8],化学性质稳定的硼酸盐体系是一种性能优异的发光基质材料。 $KSr_4(BO_3)_3$ 具有很好的斜方晶格点阵结构,其钾原子处在8个氧原子配位的晶格中,在发光材料等领域应用广泛,受到越来越多的关注^[9]。目前,通过化学掺杂改性方法来实现和提高荧光粉的发光性能已经成为一种趋势^[9-11]。

收稿日期: 2016-10-31; 收到修改稿日期: 2016-12-31

基金项目: 国家自然科学基金(51574054)、重庆市高校创新团队项目(CXTDX201601030)、重庆市科委项目(cstc2015jcyjA50034)

作者简介: 马诗章(1992—),男,硕士研究生,主要从事光电功能材料与器件方面的研究。E-mail: 1351480434@qq.com

导师简介: 冯文林(1976—),男,博士,教授,主要从事光电功能材料与器件方面的研究。

E-mail: wenlinfeng@126.com(通信联系人)

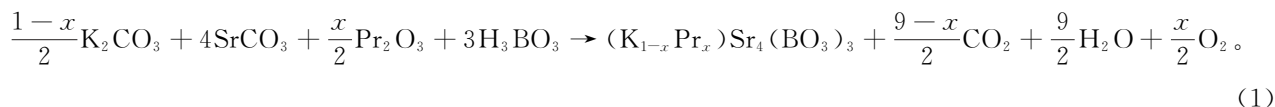
稀土硼酸盐材料在红外光谱区域的跃迁发射可以用于激光通信^[12],而在可见光区的跃迁发射被广泛应用于LED和光致发光装置中^[13]。这些荧光材料的稀土发光中心处于自由离子态时,f-f跃迁本是禁戒跃迁,但稀土离子进入晶体后,非中心对称晶体场会解除部分f-f禁戒跃迁。同时,由于晶格振动,电声子耦合也会造成禁戒放宽,从而能观察到跃迁(发光)。另外,在掺杂替代时,杂质离子取代基质离子后,离子的电负性和半径等差异所引起的缺陷效应也会对发光有一定影响^[14]。

关于Pr³⁺掺杂的K₂Sr₄(BO₃)₃红色荧光粉的制备研究鲜有报道,本文采用高温固相法合成荧光粉K₂Sr₄(BO₃)₃:Pr³⁺材料。实验设计思想是用Pr³⁺替代基晶中的K⁺。与基质中K⁺离子半径(约1.33×10⁻¹⁰ m)相比,B³⁺离子半径(约2.3×10⁻¹¹ m)和Sr²⁺离子半径(约1.12×10⁻¹⁰ m)较小^[15],反应中激活离子Pr³⁺进入基质晶格时,因反应物中K⁺离子不足,会通过掺杂相同物质的量的Pr³⁺离子进行补充,Pr³⁺会优先占据K⁺晶位。Pr³⁺占据K⁺晶位后,为维持电中性,在Pr³⁺的周围将存在O²⁻以补偿电荷,从而保持电荷的平衡。通过X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和光谱表征,对红色荧光粉K₂Sr₄(BO₃)₃:Pr³⁺的结构、形貌和发光性能进行了详细的研究。

2 实 验

2.1 样品制备

高温固相法制备K_{1-x}Sr₄(BO₃)₃:xPr³⁺荧光粉的合成式为:



按(1)式,将一定化学计量比(摩尔分数 $x=0,0.005,0.01,0.015,0.02$)的Pr₂O₃(质量分数99.99%),K₂CO₃(分析纯),SrCO₃(分析纯),H₃BO₃(分析纯),Li₂CO₃(分析纯)以及Na₂CO₃(分析纯)原料用电子天平进行称量,在玛瑙研钵中充分混合研磨,再移入刚玉坩埚中,将坩埚放入真空干燥箱在100℃下干燥2 h后,放入高温箱式电阻炉中,在500℃下预煅烧4 h;待温度降为室温后取出,在玛瑙研钵中再充分研磨后,移入刚玉坩埚并放入高温箱式电阻炉中,在850℃下高温煅烧12 h;待温度降为室温后取出,用玛瑙研钵充分研磨和干燥,最终获得所需的荧光粉。

2.2 样品表征

采用日本岛津公司XRD-6000型XRD对样品的物相进行测试分析,其加速电压为20 kV,管电流为20 mA,辐射源为Cu靶K_α辐射(对应波长为0.15406 nm);晶体形貌采用捷克泰思肯公司TESCAN MIRA3型SEM观测;光致激发和发光谱采用日本日立公司F-4600荧光光谱仪测定,采用150 W氙灯作为激发光源,激发波长范围为200~700 nm,扫描范围为200~800 nm;荧光寿命采用英国爱丁堡公司的FLS980光谱仪测定;吸收谱和漫反射谱采用日本岛津公司UV-3600紫外可见近红外分光光度计测试。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

不同化学计量比的Pr³⁺替代基质晶体K₂Sr₄(BO₃)₃中的K⁺后,样品的XRD图谱如图1所示,其中 2θ 为衍射角。所有样品的衍射峰与无机晶体结构数据(ICSD 171423)和XRD标准卡片(PDF # 97-017-1423)的报道相匹配^[16-17],表明微量Pr³⁺离子的掺杂并没有引起基质晶体结构的改变,合成的荧光粉K₂Sr₄(BO₃)₃:Pr³⁺空间群为Ama2,晶体结构为斜方对称。

3.2 SEM 分析

图2所示为Pr³⁺掺杂替代K⁺后样品的SEM图,可以看出,荧光粉颗粒宽约1.5 μm,长约5.0 μm,其分散度和结晶性好,形貌呈不规则状,进一步对其放大可以看出,颗粒表面布满了毛绒状细丝。

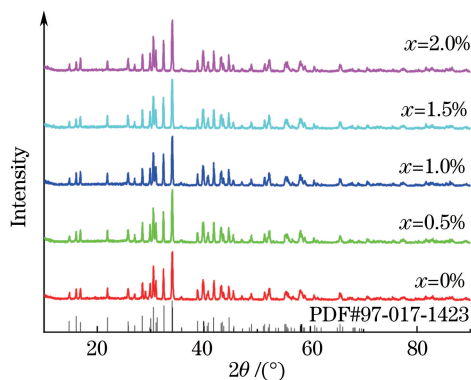


图 1 $K_{1-x}Sr_4(BO_3)_3:xPr^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $K_{1-x}Sr_4(BO_3)_3:xPr^{3+}$ phosphors

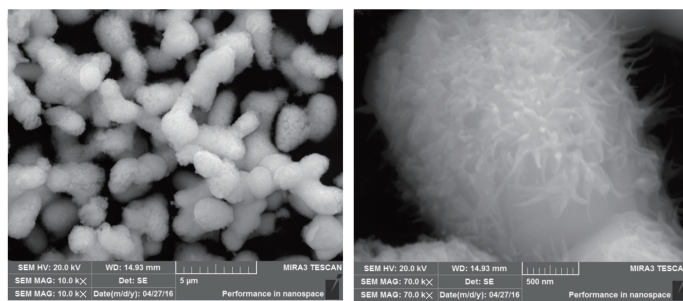


图 2 $K_{0.99}Pr_{0.01}Sr_4(BO_3)_3$ 样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of $K_{0.99}Pr_{0.01}Sr_4(BO_3)_3$ sample

3.3 荧光光谱分析

图 3 所示为在室温下测得的 Pr^{3+} 替代 K^+ 后样品的光谱图,其中 CT 是电荷转移峰(200~400 nm)。激发(EX,发射光波长 $\lambda_{em}=606\text{ nm}$)谱的最高峰在 449 nm 处,在 430~500 nm 之间有三个峰,分别为 449, 475, 487 nm,对应的跃迁为 $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ 。激发谱表明该样品在 430~490 nm 内可被蓝光有效激发。发射(EM,激发光波长 $\lambda_{ex}=449\text{ nm}$)谱最高峰在 606 nm 处,在 580~640 nm 内有三个峰,分别为 587, 606, 627 nm,对应的跃迁分别为 $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 。由图 3 可知,不同掺杂比例样品的光谱形状均相似,只是发光强度有所不同。随着 Pr^{3+} 的掺杂比例的增加,样品的发光强度也增加。当掺杂摩尔分数 $x=1.0\%$ 时,发光强度最大。由于荧光猝灭效应,当掺杂摩尔分数超过 1.0%,如 1.5%、2.0% 时,其发光强度依次下降,由此可知, Pr^{3+} 最优的掺杂摩尔分数为 $x=1.0\%$ 。

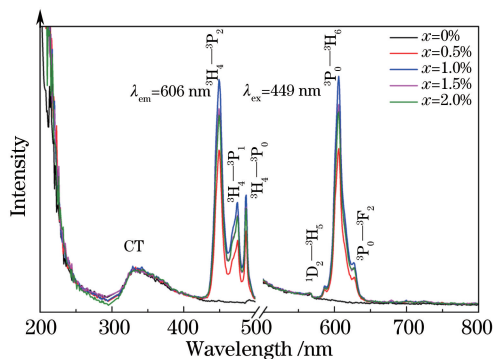


图 3 $K_{1-x}Sr_4(BO_3)_3:xPr^{3+}$ 荧光粉的激发与发射光谱图

Fig. 3 Excitation and emission spectra of $K_{1-x}Sr_4(BO_3)_3:xPr^{3+}$ phosphors

发光的荧光猝灭效应可通过发光中心在基质晶体中的临界能量转移距离或临界距离 R_c 来解释, R_c 由 Blasse 公式计算:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c Z} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

式中 $x_c = 1.0\%$ 为临界掺杂摩尔分数, $Z = 16$ 为基质中单位晶胞的阳离子数量, V 为晶胞体积(约为 $9.0903 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ ^[18])。由(2)式计算可得 Pr^{3+} 占据基质 $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$ 晶体中 K^+ 晶位时, 临界距离 R_c 约为 $2.21 \times 10^{-9} \text{ m}$ 。因此, 当发光中心 Pr^{3+} 掺杂比例过高时, 相邻发光中心的距离小于临界距离, 它们之间的相互作用增强, 从而增大了无辐射跃迁几率, 使发光效率降低。

3.4 色坐标计算

按照国际照明委员会的色度规定, 在 449 nm 波长的蓝光激发下, 采用发射光谱数据, 对典型样品 $(\text{K}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3$ 的色坐标进行计算, 其色坐标为(0.646, 0.354), 位于红光区, 样品所发出的光为红光。

3.5 荧光寿命分析

图 4 所示为典型样品 $(\text{K}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3$ 的荧光寿命图。对实验结果进行拟合可以得到样品的荧光寿命 $\langle \tau \rangle = 33.95 \mu\text{s}$ 。

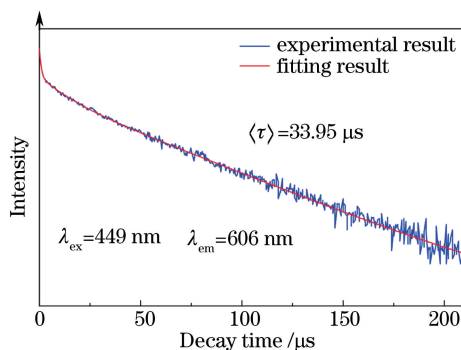


图 4 典型 $(\text{K}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3$ 样品的衰变曲线

Fig. 4 Decay curves of typical $(\text{K}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3$ sample

3.6 吸收光谱与漫反射光谱分析

图 5、6 分别为在室温下测得的 Pr^{3+} 代替 K^+ 后样品的吸收谱和漫反射光谱。由图可见, 吸收光谱、漫反射光谱与激发谱、发射谱呈现良好的镜像关系。由图 6 可以看出, 荧光粉样品有两个明显的吸收带, 其中, 200~400 nm 之间的峰与激发谱、发射谱(图 3)中的电荷转移峰相对应; 430~500 nm 之间的吸收带有三个峰, 分别为 449, 475, 487 nm, 这三个峰也与激发、发射谱中的三个峰相对应。此外, 在 600 nm 左右也发现有微弱的吸收峰。同时由吸收光谱还可以看出, 基质的吸收边较为明显, 据此吸收边可计算出基质晶体 $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$ 的带隙约为 3.10 eV。

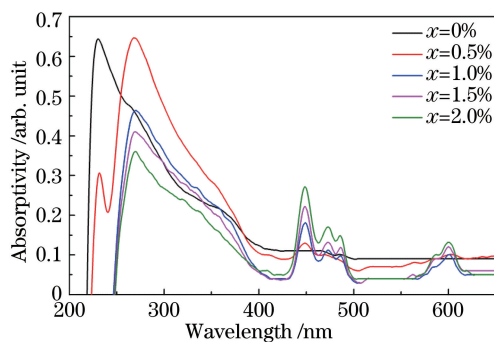


图 5 $(\text{K}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3$ 的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of $(\text{K}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3$

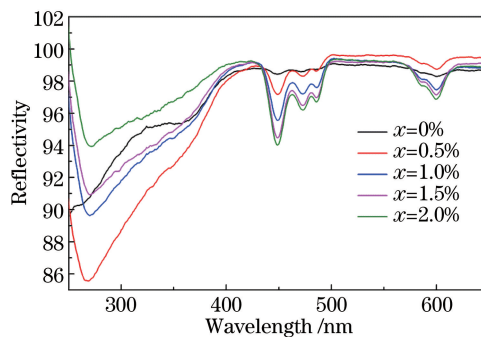


图 6 $(\text{K}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3$ 的漫反射谱

Fig. 6 Diffuse reflectance spectra of $(\text{K}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3$

4 结 论

采用高温固相法制备了 $\text{K}_{1-x}\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3 \cdot x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$) 红色荧光粉。XRD 分析

表明,实验成功合成了 $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉,稀土 Pr^{3+} 离子的掺入没有引起基质晶体结构的改变,晶体结构为斜方对称,其空间群为 $\text{Ama}2$ 。从 SEM 图可以看出,样品的颗粒形貌不规则,分散度和结晶性好,表面分布有毛绒状细丝。光谱分析结果表明:单掺 Pr^{3+} 离子替代 K^+ 离子, $(\text{K}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3$ 荧光粉的发射谱最高峰在 $606\text{ nm} (^3\text{P}_0 - ^3\text{H}_6)$ 处,激发谱最高峰在 $449\text{ nm} (^3\text{H}_4 - ^3\text{P}_2)$ 处, Pr^{3+} 掺杂摩尔分数为 1% 时的发光效果最好;样品的色坐标为 $(0.646, 0.354)$, 为较高强度的红色光;典型样品 $(\text{K}_{0.99}\text{Pr}_{0.01})\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3$ 荧光粉的荧光寿命为 $33.95\ \mu\text{s}$ 。吸收光谱、漫反射光谱与激发谱、发射谱呈现良好的镜像关系,计算获得的基质晶体 $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$ 的带隙约为 3.10 eV 。

参 考 文 献

- [1] You Panli, Hu Yuebo. Synthesis and properties of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ phosphor with color-tunable white lighting [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(5): 0516001.
游潘丽, 胡曰博. $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 可调白光发光材料的制备和性能研究 [J]. *光学学报*, 2014, 34(5): 0516001.
- [2] Wang Linxiang. Effect of synthesis conditions on luminescence properties of $(\text{Eu}_{0.045}\text{Li}_{3x}\text{Lu}_y)_2\text{O}_3$ nanocrystals by precipitation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(3): 0316001.
王林香. 合成条件对 $(\text{Eu}_{0.045}\text{Li}_{3x}\text{Lu}_y)_2\text{O}_3$ 纳米晶发光性能的影响 [J]. *光学学报*, 2016, 36(3): 0316001.
- [3] Ma Kun, Ye Jiayi, Jiang Weizhong. Luminescence properties and energy transfer of $\text{Ca}_9\text{NaZn}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} phosphor [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(11): 1116001.
马 坤, 叶佳意, 蒋伟忠. $\text{Ca}_9\text{NaZn}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} 荧光粉的发光性质及能量传递 [J]. *光学学报*, 2015, 35(11): 1116001.
- [4] Zhang Yu, Huang Feifei, Liu Liwan, *et al.* Spectroscopic investigation of Pr^{3+} doped fluoride glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(8): 0816004.
张 瑜, 黄飞飞, 刘力挽, 等. 掺 Pr^{3+} 氟化物玻璃发光特性研究 [J]. *光学学报*, 2015, 35(8): 0816004.
- [5] Zhu Xianzhong, Chu Chenglin. Effects of cation-substitution in $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ system on the crystal structure and luminescent properties [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(5): 0516001.
朱宪忠, 储成林. 阳离子取代对 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 晶体结构与发光性能的影响 [J]. *光学学报*, 2015, 35(5): 0516001.
- [6] Becker P. Borate materials in nonlinear optics [J]. *Adv Mater*, 1998, 10(13): 979-992.
- [7] Dai Shixun, Hu Lili, Jiang Zhonghong, *et al.* The spectroscopic characteristics of ytterbium borate laser glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, 20(7): 995-999.
戴世勋, 胡丽丽, 姜中宏, 等. 掺镱硼酸盐激光玻璃的光谱性质 [J]. *光学学报*, 2000, 20(7): 995-999.
- [8] Wu Changgen, Xia Haiping, Zhang Jianli, *et al.* Study on Er^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth borate glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, 24(5): 678-682.
吴昌根, 夏海平, 章践立, 等. Er^{3+} 单掺和 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺铋硼酸盐玻璃的研究 [J]. *光学学报*, 2004, 24(5): 678-682.
- [9] Bajaj N S, Omanwar S K. Combustion synthesis and characterization of phosphor $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}^{3+}$ [J]. *Opt Mater*, 2013, 35(6): 1222-1225.
- [10] Wang K, Feng W, Feng X, *et al.* Synthesis and photoluminescence of novel red-emitting $\text{ZnWO}_4:\text{Pr}^{3+}$, Li^+ phosphors [J]. *Spectrochim Acta A*, 2016, 154: 72-75.
- [11] Zhao Fen, Jiang Zhongwei, Feng Wenlin, *et al.* Study on H_2S gas sensor based on fluorescence quenching of $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ gas-sensitive film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(9): 0916001.
赵 芬, 江中伟, 冯文林, 等. 基于 $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ 气敏薄膜的荧光猝灭型硫化氢气体传感器研究 [J]. *光学学报*, 2015, 35(9): 0916001.
- [12] Wang P, Dawes J M, Dekker P, *et al.* Highly efficient diode-pumped ytterbium-doped yttrium aluminum borate laser [J]. *Opt Commun*, 2000, 174(5-6): 467-470.
- [13] Zhang X, Chen Y, Zhou L, *et al.* NUV chip based white LED using thermal stable Eu^{2+} -activated phosphate and borate phosphor [J]. *Mater Lett*, 2013, 93: 390-392.
- [14] Feng Wenlin, Zheng Wenchen, Liu Honggang. Crystal-field theory and its applications in materials [M]. Chengdu: Southwest Jiaotong University Press, 2011: 168-175.
冯文林, 郑文琛, 刘虹刚. 晶体场理论及其在材料科学中的应用 [M]. 成都: 西南交通大学出版社, 2011: 168-175.
- [15] Weast R C. CRC handbook of chemistry and physics [M]. Boca Raton: CRC Press, 1989: F187.
- [16] Zhang Y, Wu L, Ji M, *et al.* Structure and photoluminescence properties of $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor

- [J]. Opt Mater Express, 2012, 2(1): 92-102.
- [17] Wu L, Ji M, Wang H, *et al.* Site occupancy and photoluminescence of Sm^{3+} in $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3 \cdot \text{Sm}^{3+}$ phosphors[J]. Opt Mater Express, 2014, 4(8): 1535-1544.
- [18] Wu L, Chen X L, Xu Y P, *et al.* Structure determination and relative properties of novel noncentrosymmetric borates $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$ ($\text{M}=\text{Na}$, $\text{M}'=\text{Ca}$ and $\text{M}=\text{K}$, $\text{M}'=\text{Ca}$, Sr) [J]. Inorg Chem, 2006, 45(7): 3042-3047.