

固相法制备新型红色荧光粉 $K_6Ba_4B_8O_{19} : x \% Eu^{3+}$ 的研究

赵亚娟¹, 王晓端¹, 伍孟林¹, 李兆², 谢会东¹, 陈利君¹, 陈双莉¹

¹西安建筑科技大学理学院, 陕西 西安 710055;

²西安航空学院材料工程学院, 陕西 西安 710077

摘要 通过固相反应法合成了一种新型硼酸盐荧光粉 $K_6Ba_4B_8O_{19} : x \% Eu^{3+}$, 并测得其荧光量子效率。结果表明, 实验合成了接近纯相的 $K_6Ba_4B_8O_{19}$ 基质; 当合成温度为 750 °C 时, $K_6Ba_4B_8O_{19} : 5 \% Eu^{3+}$ 的 X 射线衍射谱与 $K_6Ba_4B_8O_{19}$ 标准卡片符合较好; 在 395 nm 波长激发下, $K_6Ba_4B_8O_{19} : Eu^{3+}$ 在 592 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) 和 613 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) 处分别有橘红光和红光发射峰; 荧光发射强度随 Eu^{3+} 摩尔分数的增大而增大, 当 Eu^{3+} 摩尔分数为 6% 时达到最大值。测得 $K_6Ba_4B_8O_{19} : 6 \% Eu^{3+}$ 在激发波长 395 nm 下的荧光量子效率值为 4.51%。获得的粉体呈不规则颗粒状。

关键词 材料; 硼酸盐; 固相法; 红色荧光粉; Eu^{3+}

中图分类号 TQ17

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0516001

Study on Preparation of Novel Red Fluorescent Powder of $K_6Ba_4B_8O_{19} : x \% Eu^{3+}$ by Solid Phase Method

Zhao Yajuan¹, Wang Xiaoduan¹, Wu Menglin¹, Li Zhao²,
Xie Huidong¹, Chen Lijun¹, Chen Shuangli¹

¹ School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710055, China;

² School of Material Engineering, Xi'an Aviation College, Xi'an, Shaanxi 710077, China

Abstract The novel $K_6Ba_4B_8O_{19} : x \% Eu^{3+}$ fluorescent powders are prepared by the solid phase reaction method and their fluorescence quantum efficiency is measured. The results indicate that the nearly pure phase of $K_6Ba_4B_8O_{19}$ matrix is synthesized experimentally. When the synthesis temperature is 750 °C, the X-ray diffraction spectrum of $K_6Ba_4B_8O_{19} : 5 \% Eu^{3+}$ is well consistent with that in the standard card of $K_6Ba_4B_8O_{19}$. Under an excitation at 395 nm wavelength, the orange and the red emission peaks occur at 592 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) and 613 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) of $K_6Ba_4B_8O_{19} : Eu^{3+}$, respectively. The fluorescence emission intensity increases with the increase of Eu^{3+} mole fraction, and reaches the maximum when the mole fraction of Eu^{3+} is 6%. The fluorescence quantum efficiency of $K_6Ba_4B_8O_{19} : 6 \% Eu^{3+}$ under an excitation at 395 nm is 4.51%. The obtained powders are irregularly granular.

Key words materials; borate; solid phase method; red phosphor; Eu^{3+}

OCIS codes 160.2540; 160.4670; 160.5690

1 引 言

白光发光二极管(LED)具有节能、高效、寿命长和环保等特点,被广泛应用于夜景照明、室内照明、汽车以及个人通讯设备等^[1]。目前,实现白光 LED 的方法包括利用蓝光芯片和黄色荧光粉组装,利用紫外 LED 激发红、绿、蓝三基色荧光粉,以及利用

红、绿、蓝三基色 LED 芯片组装^[2]。其中,第二种方法即红色荧光粉方法可以解决第一种方法得到的 LED 所发出的白光颜色偏冷的问题^[3],但红色荧光粉存在色纯度较差、发光效率低等问题,且随着 LED 市场的扩大,降低工业生产成本,寻求发光效率高、色纯度和稳定性好的新型 LED 红色荧光粉变得尤为重要^[4]。

收稿日期: 2017-08-14; 收到修改稿日期: 2017-12-19

基金项目: 国家级大学生创新训练计划(201510703137)、陕西省科技厅工业攻关项目(2017GY-178)、陕西省尾矿资源综合利用重点实验室开放基金(2014SKY-WK0)

作者简介: 赵亚娟(1971—),女,博士,副教授,主要从事固体废弃物综合利用方面的研究。E-mail: 447315969@qq.com

与硫化物系列相比^[5],硼酸盐系列荧光粉具有合成温度低、节能环保的优点^[6]。 Eu^{3+} 作为常见的红色发光中心,发光主要集中在 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (610~630 nm,其中D、F为轨道能级)跃迁上,可获得颜色纯度高的红光^[7-8]。Ju等^[9]合成了白光LED荧光粉 $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$,该荧光粉在近紫外区有较强红色荧光,且 $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 在紫外激发下电偶极跃迁最强,具有较好的色纯度^[10]。You等^[11]通过在 $\text{BaLnB}_9\text{O}_{16}$ 基质中掺杂不同的阳离子(如 Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} 等),得到了不同颜色的荧光材料。因此,开发出以硼酸盐为基质、 Eu^{3+} 为发光中心的新型荧光材料具有重要意义。本文通过固相反应法,合成一种 Eu^{3+} 离子掺杂硼酸盐($\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$)基红色荧光粉,该基质的合成方法鲜有报道。

2 实 验

2.1 样品制备

固相法合成 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$ 基质的步骤:根据 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$ 的化学计量比,利用分析天平称取相应质量的碳酸钾(分析纯)、碳酸钡(分析纯)并放入玛瑙研钵中,按化学计量比加入一定量的硼酸(分析纯),考虑硼酸会在高温下发生部分挥发,容易造成原料中硼元素的不足,加入过量硼酸进行补偿^[12];滴加少量无水乙醇,充分研磨半小时以上;转入刚玉坩埚中,放入马弗炉里在空气气氛下 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 加热6 h;自然冷却至室温,得到 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$ 基质。

固相法制备 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}:5\%\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的步骤:称取一定质量的碳酸钡、碳酸钾、氧化铕、硼酸(均为分析纯)作为原料,制备方法和条件与合成基质的相同。实验通过改变烧结温度,探讨不同烧结温度(720,750,780 $^\circ\text{C}$)对合成荧光粉结构的影响;通过改变氧化铕的添加量,探讨 Eu^{3+} 掺杂量(摩尔分数4%、5%、6%、7%、8%)对荧光粉荧光强度的影响。

2.2 样品表征

利用德国BRUKER公司生产的D8 ADVANCE型号X射线衍射(XRD)仪进行测试,工作参数设置为:工作电压40 kV,工作电流60 mA,连续扫描步长 0.02° ,扫描范围 $15^\circ\sim 65^\circ$ 。利用日本Hitachi公司生产的F-7000型荧光光谱仪对样品的发光性质进行测试,工作参数设置为:激发波长范围200~500 nm,发射波长范围400~750 nm,光栅尺寸 $5.0\text{ nm}\times 5.0\text{ nm}$,扫描速度 $2400\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,工作

电压500 V。利用日本日立公司S3400钨丝灯扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌。采用美国HORIBA公司生产的IHR550型光谱仪测量样品的内量子效率。采用日本岛津公司生产的UV-3101PC型紫外-可见分光光度计测量粉体表面的漫反射,进而得到吸收光谱。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

烧结温度 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时实验合成基质 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$ 的XRD谱如图1所示。由图1可知,加入(物质的量)过量5%的硼可以得到接近纯相物质 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$,由Jade5软件分析可知,其XRD谱与标准卡片(PDF #40-0402)符合较好。其中存在少量的杂质峰,经Jade5软件分析可能为 KBO_3 杂质(图1圆点所示)。在以下合成的硼酸盐荧光粉中,硼酸加入量(物质的量)均过量5%。

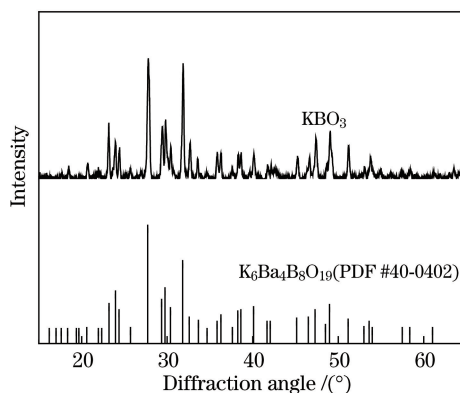


图1 烧结温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时合成的 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$ XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$ sintered at $750\text{ }^\circ\text{C}$

不同烧结温度下合成的 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}:5\%\text{Eu}^{3+}$ XRD图如图2所示。利用Jade5软件对其分析得知,在720~780 $^\circ\text{C}$ 温度范围内所合成物质的物相与 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$ 基本相同,但仔细观察 30° 左右的峰位置发现,750 $^\circ\text{C}$ 条件下得到的XRD峰与标准卡片符合更好,因此750 $^\circ\text{C}$ 为最优烧结温度。查阅相关资料可知, Eu^{3+} 半径(0.0947 nm)略小于 Ba^{2+} (0.135 nm)和 K^+ 半径(0.133 nm)^[13],由于半径相差不大,且 Eu^{3+} 数量较少,这些 Eu^{3+} 进入 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$ 晶体结构后,替代了部分 Ba^{2+} 和 K^+ 位置,为了维持电中性,可能在附近出现 O^{2-} ,以达到电荷平衡^[14]。

3.2 荧光光谱

以613 nm为检测波长,得到 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}:5\%\text{Eu}^{3+}$

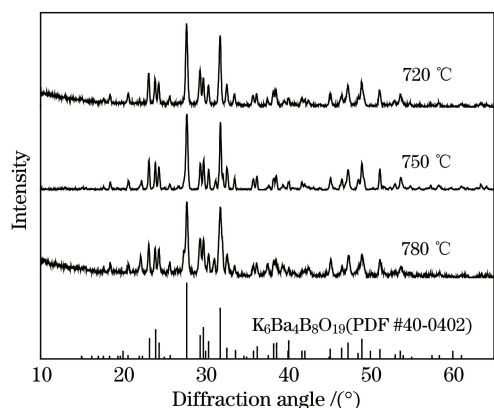


图 2 不同烧结温度下 $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ sintered at different temperatures

的激发光谱如图 3 所示。从图 3 可以看到,激发光谱在近紫外区有较宽的激发峰。363, 393, 464 nm 处尖锐的激发峰分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 的迁移。其中 363 nm 和 393 nm 处的激发带较宽,说明 $K_6Ba_4B_8O_{19}:Eu^{3+}$ 在近紫外区可被有效激发,预测新合成的荧光粉可与发射紫外光的芯片配合使用。

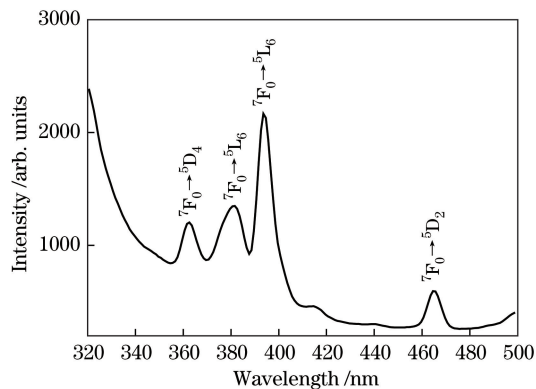


图 3 $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 的激发光谱
Fig. 3 Excitation spectrum of $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$

以 395 nm 为激发波长,测得 $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 的发射光谱如图 4 所示。主要有两处较强发射峰,592 nm 和 613 nm 处发射峰分别对应 Eu^{3+} 离子的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁。在 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁产生的光谱里,谱带强度与中心离子所处的格位对称性密切相关。根据晶体中 Eu 电子跃迁的规律,当 Eu 处于严格反演中心位置时, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁将起主导作用,呈现橙光发射,其强度几乎不受 Eu 配位环境的影响;当 Eu 处于偏离反演中心位置时, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁的红光发射占主导,发射强度随 Eu 配位环境不同而发生明显变化,称为超灵敏跃迁^[15]。图 4 所示发射光谱中 592 nm

处峰对应的 Eu^{3+} 离子 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 发射强度较高,613 nm 处峰对应的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射强度也较高, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 与 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的强度比 (R/O 值) 接近于 1。Yang 等^[16] 利用水热合成了 $GdBO_3:Eu^{3+}$ 纳米纤维荧光, R/O 值也接近于 1, Eu 所处晶体场的低对称性促进了 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射,进而表现为较大的 R/O 值。可推断 $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 为低对称性结构。 $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 在紫外灯照射下显示橘红色,这与图 5 所示 $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 在 CIE1931 色度图中的色坐标位置 (0.612, 0.428) 相符合 (T_c 为色温)。

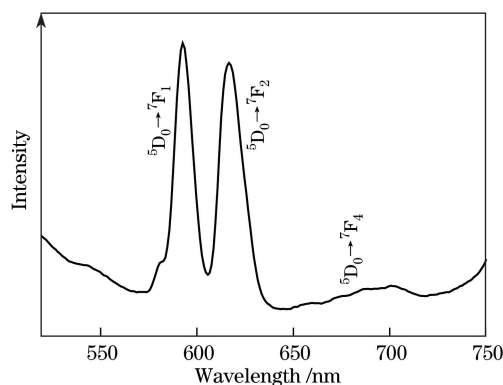


图 4 $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 的发射光谱
Fig. 4 Emission spectrum of $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$

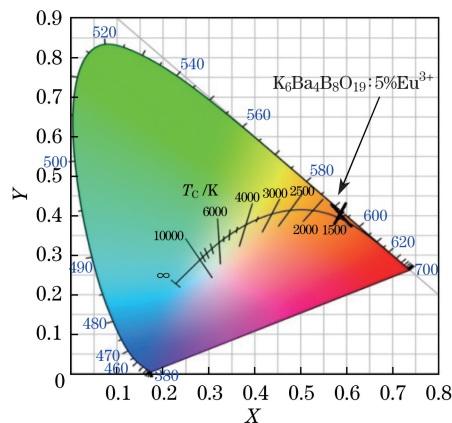


图 5 $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 的 CIE1931 色度图
Fig. 5 CIE1931 chromaticity diagram of $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$

实验探讨了稀土离子 Eu^{3+} 掺杂浓度 (摩尔分数,全文同) 对 $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 荧光性能的影响,荧光发射光谱图如图 6 所示。由图 6 可知, $K_6Ba_4B_8O_{19}:x\%Eu^{3+}$ 在 592 nm 和 613 nm 两处有较强发射峰,在紫外灯照射下发出较强红色荧光。随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加,592 nm 和 613 nm 两处发射峰强度均增大。当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 6% 时,荧光强度达到最大,当继续增加 Eu^{3+} 的掺杂

浓度时,其荧光发射峰强度减小,发生浓度猝灭现象。在激发波长 395 nm 处,测得 $K_6Ba_4B_8O_{19}:6\%Eu^{3+}$ 荧光量子效率为 4.51%,故应增大该粉体的荧光量子效率,以增强其实际应用价值。

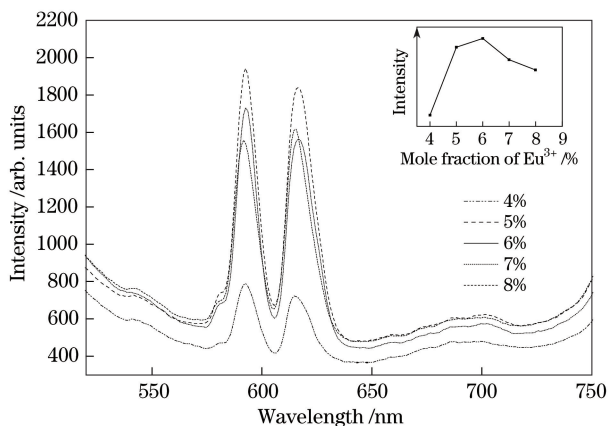


图 6 Eu^{3+} 加入量对 $K_6Ba_4B_8O_{19}:x\%Eu^{3+}$ 荧光强度的影响
Fig. 6 Fluorescence intensity of $K_6Ba_4B_8O_{19}:x\%Eu^{3+}$ versus Eu^{3+} dosage

3.3 吸收光谱

750 °C 烧结温度下得到 $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 荧光粉,其紫外-可见吸收光谱如图 7 所示。可以明显看到,在 243~310 nm 范围出现了吸收峰,推测其对应 $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ 的电荷迁移带^[17],且在 300~400 nm 之间也有少量吸收,与图 3 所示激发光谱相吻合。可以说明该物质的吸收限在 400 nm 之前,这是其在紫外 LED 中应用的前提。

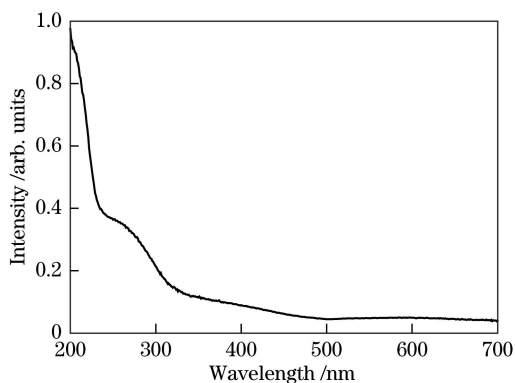


图 7 $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 的紫外-可见吸收光谱
Fig. 7 Ultraviolet-visible absorption spectrum of $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$

3.4 样品的形貌分析

固相法合成的荧光粉 $K_6Ba_4B_8O_{19}:x\%Eu^{3+}$ 的 SEM 图如图 8 所示。由图 8 可知,该方法合成的荧光粉是直径为 5~8 μm 的不规则颗粒状,由于硼酸盐基质的特殊性,合成的荧光粉具有易吸潮的特点,微粒间存在一定程度的团聚现象,这可能对其应用

产生一定的影响。

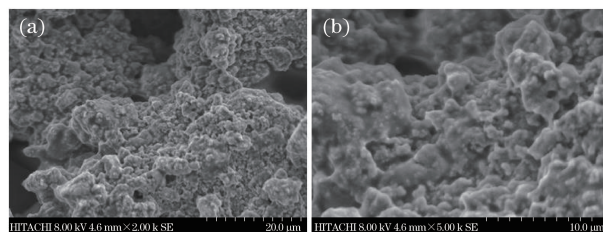


图 8 $K_6Ba_4B_8O_{19}:Eu^{3+}$ 样品的 SEM 照片。
(a)放大 2000 倍;(b)放大 5000 倍

Fig. 8 SEM images of $K_6Ba_4B_8O_{19}:Eu^{3+}$.

(a) Magnified by 2000 times; (b) magnified by 5000 times

4 结 论

利用固相反应法合成了一种 Eu^{3+} 掺杂的新基质荧光粉 $K_6Ba_4B_8O_{19}:x\%Eu^{3+}$ 。实验结果表明,利用固相反应法可合成接近纯相的基质 $K_6Ba_4B_8O_{19}$,当煅烧温度为 750 °C 时, $K_6Ba_4B_8O_{19}:5\%Eu^{3+}$ 与 $K_6Ba_4B_8O_{19}$ 标准卡片 (PDF # 40-0402) 符合最好;在 395 nm 波长激发下, $K_6Ba_4B_8O_{19}:Eu^{3+}$ 的主要发射峰分别位于 592 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) 和 613 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$),样品的 CIE1931 色坐标位置为 (0.612, 0.428),样品发橙红光;当 $K_6Ba_4B_8O_{19}$ 中 Eu^{3+} 掺杂浓度为 4%~8% 时,荧光强度随 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大呈现先增大后减小的变化趋势,其中当 Eu^{3+} 的掺杂量为 6% 时,荧光发射的峰值强度最大;在激发波长 395 nm 处测得 $K_6Ba_4B_8O_{19}:6\%Eu^{3+}$ 荧光的量子效率为 4.51%。

参 考 文 献

- [1] Jang H, Im W, Lee D, *et al.* Enhancement of red spectral emission intensity of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs[J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 126(2): 371-377.
- [2] Zhang K, Liu H Z, Hu W B. Research progress of white LED fluorescent powder[J]. *Material Guide*, 2005, 19(9): 50-53.
张凯, 刘河洲, 胡文彬. 白光 LED 用荧光粉的研究进展[J]. *材料导报*, 2005, 19(9): 50-53.
- [3] Ma S Z, Feng W L, Peng Z Q. High temperature solid phase preparation of $K_{1-x}Sr_x(BO_3)_3:xPr^{3+}$ phosphors and photoluminescence properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(5): 0516001.
马诗章, 冯文林, 彭志清. 高温固相法制备 $K_{1-x}Sr_x(BO_3)_3:xPr^{3+}$ 荧光粉及其光致发光性质研究[J]. *光学学报*, 2017, 37(5): 0516001.

- [4] Li Q Q, Guan R F, Li S M. Research progress of the preparation process of LED lighting with red phosphors[J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(2): 12-15.
李勤勤, 关荣锋, 李帅谋. LED照明用红色荧光粉的制备工艺研究进展[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(2): 12-15.
- [5] Wang Z L, Wang Y H. The red light materials $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$ sulfur melting preparation and its luminescent properties[J]. *Functional Materials*, 2005(9): 1328-1330.
王治龙, 王育华. 红色蓄光材料 $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$ 的硫熔法制备及其发光性能[J]. *功能材料*, 2005(9): 1328-1330.
- [6] Saubat B, Fouassier C, Hagenmuller P, *et al.* Luminescent efficiency of Eu^{3+} and Tb^{3+} in $LaMgB_5O_{10}$ -type borates under excitation from 100 to 400 nm[J]. *Materials Research Bulletin*, 1981, 16(2): 193-198.
- [7] Liu X R, Wang X J, Xie Y H. The latest development of PDP, FED, and LED luminescent materials[J]. *Liquid Crystals & Displays*, 1998, 13(3): 155-161.
刘行仁, 王晓君, 谢宜华. PDP, FED及LED发光材料的最新发展[J]. *液晶与显示*, 1998, 13(3): 155-161.
- [8] Ji X D. Technical dynamics of new phosphor for PDP[J]. *Optoelectronic Technology*, 1999, 40(4): 50-57.
季旭东. PDP用新型荧光粉的技术动态[J]. *光电技术*, 1999, 40(4): 50-57.
- [9] Ju G, Hu Y, Wu H, *et al.* A red-emitting heavy doped phosphor $Li_6Y(BO_3)_3:Eu^{3+}$ for white light-emitting diodes[J]. *Optical Materials*, 2011, 33(8): 1297-1301.
- [10] Jubera V, Chaminade J, Garcia A, *et al.* Luminescent properties of Eu^{3+} -activated lithium rare earth borates and oxyborates[J]. *Journal of Luminescence*, 2003, 101(1): 1-10.
- [11] You H, Wu X, Zeng X, *et al.* Infrared spectra and VUV excitation properties of $BaLnB_9O_{16}:Re$ ($Ln=La, Gd$; $Re=Eu, Tb$) [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2001, 86(1): 11-14.
- [12] Ji Y, Liang J, Chen Z, *et al.* Phase relation in the system $Al_2O_3-B_2O_3-Nd_2O_3$ [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 1991, 72(2): 444-446.
- [13] Chi Y L, Zhou P, Xin G, *et al.* Inorganic chemistry[M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2006: 316.
迟玉兰, 周圃, 辛钢, 等. 无机化学[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 316.
- [14] Shen J X, Lin L, Zhu X J, *et al.* $NaBaPO_4:Eu^{3+}, Yb^{3+}$ near infrared conversion mechanism[J]. *Journal of Artificial Crystal*, 2014, 43(12): 3169-3174.
湛基兴, 林林, 朱晓娟, 等. $NaBaPO_4:Eu^{3+}, Yb^{3+}$ 的近红外下转换机制[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(12): 3169-3174.
- [15] Zhang H J. Rare earth organic-inorganic hybrid luminescent material[M]. Beijing: Science Press, 2014: 25.
张洪杰. 稀土有机-无机杂化发光材料[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 25.
- [16] Yang L, Zhou L, Huang Y, *et al.* Hydrothermal synthesis of $GdBO_3:Eu^{3+}$ nanofibers[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(24): 2704-2706.
- [17] Wang L, Liu X, Quan Z, *et al.* Luminescence properties of $Y_{0.9-x}Gd_xEu_{0.1}Al_3(BO_3)_4$ ($0 \leq x \leq 0.9$) phosphors prepared by spray pyrolysis process[J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 122: 36-39.