

# $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, yM$ ( $M = \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ) 荧光粉的合成及发光性能

王小军, 梁利芳, 陈凯, 杨国辉, 蒙丽丽\*

南宁师范大学化学与材料学院, 广西 南宁 530001

**摘要** 采用高温固相法合成  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, yM$  ( $M = \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ) ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) 系列荧光粉。用扫描电镜和 X 射线粉末衍射仪测量样品的形貌和结构, 用紫外可见分光光度计和荧光光谱仪测量样品的发光性能。结果表明: 在该掺杂浓度范围内, 样品为纯相; 在波长为 339 nm 光的激发下,  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}$  具有峰值位于 431 nm 的单峰蓝光发射, 为掺杂  $\text{Bi}^{3+}$  的  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  跃迁, 猝灭浓度为  $x = 0.24$ ; 随着  $\text{Y}^{3+}$  浓度增大,  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_6 : 0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$  荧光粉的发射峰强度增大, 激发峰发生红移; 在紫外光激发下,  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$  荧光粉存在  $\text{Bi}^{3+}$  的蓝光发射和  $\text{Eu}^{3+}$  的红光发射, 存在  $\text{Bi}^{3+}$  到  $\text{Eu}^{3+}$  的能量传递, 通过荧光衰减曲线可计算出能量传递效率。改变  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$  荧光粉中  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂量或改变激发波长, 均可得到可调节的蓝光到红光发射。

**关键词** 材料; 硼酸盐  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$ ; 荧光粉; 敏化发光

中图分类号 O482.31; O614.33 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.1116001

## Synthesis and Luminescence Properties of $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, yM$ ( $M = \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ) Phosphors

Wang Xiaojun, Liang Lifang, Chen Kai, Yang Guohui, Meng Lili\*

College of Chemistry and Materials, Nanning Normal University, Nanning, Guangxi 530001, China

**Abstract** Herein,  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, yM$  ( $M = \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ) ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) phosphors are synthesized using the high-temperature solid phase method. Further, scanning electron microscopy and X-ray powder diffractometer are utilized to characterize the morphology and structure of the samples, and an ultraviolet-visible spectrophotometer and a fluorescence spectroscope are utilized for characterizing the luminescent properties of the samples. The results denote that the samples are pure phase in terms of the doping concentration.  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}$  exhibits a single peak blue emission with a crest value of 431 nm under an excitation of 339 nm. This emission can be attributed to the transition of  $\text{Bi}^{3+}$  from  ${}^3\text{P}_1$  to  ${}^1\text{S}_0$ , and the quenching concentration is  $x = 0.24$ . The  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_6 : 0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$  emission peak intensity intensifies with an increase in the  $\text{Y}^{3+}$  concentration, and the excitation peaks denote a red shift. With the excitation of an ultraviolet light, the  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$  phosphor causes blue emission, which originates from  $\text{Bi}^{3+}$ , and red emission, which originates from  $\text{Eu}^{3+}$ . Further, there is an energy transfer process from  $\text{Bi}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$ , and the energy transfer efficiency can be calculated based on the fluorescence decay curve. Finally, an adjustable blue to red emission can be obtained by changing the doping amount of  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in the  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$  phosphors or by changing the excitation wavelength.

**Key words** materials; borate  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$ ; phosphor; sensitized luminescence

**OCIS codes** 160.4670; 140.5680; 330.1690

## 1 引言

目前, 荧光转换的白光发光二极管(LED)已成

为市面上常见的固态照明光源, 而红光作为获得暖白光 LED 的重要组成部分, 有利于提高 LED 光源的显色指数, 降低其相关色温<sup>[1-3]</sup>。

收稿日期: 2019-05-27; 修回日期: 2019-07-08; 录用日期: 2019-07-24

基金项目: 国家自然科学基金(21161004, 51762008)

\* E-mail: mll\_0001@163.com

稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$  的  $4f^6$  壳层结构上拥有最低的激发态能级 $^5\text{D}_0$ , 可以呈现出源自 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  能级跃迁的位于  $610\sim 618\text{ nm}$  附近尖锐的红光发射<sup>[4-7]</sup>, 常被用作荧光粉的红光发射的激活剂<sup>[8-10]</sup>。 $\text{Eu}^{3+}$  在  $395\text{ nm}$  附近的激发峰来源于宇称禁止的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  跃迁, 其为尖峰, 并且吸收能量的效率不高<sup>[11-14]</sup>。为了增强和扩宽  $\text{Eu}^{3+}$  的激发光谱, 一种比较常见的方法是加入  $\text{Bi}^{3+}$  作为敏化剂。 $\text{Bi}^{3+}$  的  $d \rightarrow d$  跃迁会产生从蓝光到红光的较广的发射光谱, 在  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  共掺的荧光粉中,  $\text{Bi}^{3+}$  能有效吸收紫外光并将能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$ , 从而提高荧光粉中  $\text{Eu}^{3+}$  的相对发光强度, 减少其掺杂量<sup>[15-17]</sup>。

目前, 关于硼酸盐  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  基质荧光粉的报道较少, Schaffers 等<sup>[18]</sup> 对  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  的结构进行了研究, Sankar 等<sup>[19-20]</sup> 报道了  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  等多离子共掺杂的  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  材料的发光性能; Müller 等<sup>[21]</sup> 等关于  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  共掺的  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  荧光粉的发光性能和能量传递的报道, 证实了能量从  $\text{Ce}^{3+}$  到  $\text{Mn}^{2+}$  的传递。而对于  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, yM$  ( $M = \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ) ( $0 \leqslant x, y \leqslant 1$ ) ( $x$  和  $y$  为物质的量分数) 荧光粉的研究尚未见公开的报道。本文采用高温固相法合成了具有发光可调性的  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, yM$  荧光粉, 研究了单掺或共掺时该荧光粉的物相结构、发光性能和能量传递机理。

## 2 实验部分

利用高温固相法合成  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, yM$  ( $0 \leqslant x, y \leqslant 1$ ) 系列荧光粉。以分析纯  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  为原料, 根据目标产物化学式的计量比称取原料, 将原料放入玛瑙研钵中研磨  $20\sim 30\text{ min}$ , 使之混合均匀, 然后装入刚玉坩埚中; 将装有原料的刚玉坩埚放入箱式马弗炉中, 加热至  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , 烧结  $6\text{ h}$ , 随炉冷却后取出产物; 再次研磨后可得目标产物。考虑到硼酸的易挥发性, 该实验过程中硼酸过量  $10\%$  (物质的量分数)。

采用德国布鲁克公司生产的 Bruker D8 X 射线粉末衍射(XRD)仪测试样品的物相, 设置条件如下:X 射线( $\text{Cu}$  靶,  $K_{\alpha}$  射线, 波长  $\lambda = 1.5418 \times 10^{-10}\text{ m}$ ), 管电压为  $40\text{ kV}$ , 管电流为  $25\text{ mA}$ , 扫描速度为  $8\text{ }(^{\circ})/\text{min}$ , 扫描范围  $2\theta$  为  $10\text{ }^{\circ}\sim 80\text{ }^{\circ}$  ( $\theta$  为衍

射角), 步宽为  $0.02\text{ }^{\circ}$ 。采用日本日立公司生产的 F-4600型荧光光谱仪测试样品的荧光性能所, 测试条件如下:  $150\text{ W}$  氙灯激发光源,  $200\sim 730\text{ nm}$  扫描范围, 波长为  $400\text{ nm}$  的滤波片。采用 PE LAMBDA 950 紫外可见分光光度计测试样品的漫反射光谱(以  $\text{BaSO}_4$  白色粉末作为对照), 设置扫描波长为  $200\sim 600\text{ nm}$ 。采用英国 EI 公司生产的 FLS920 型光谱仪测试样品的荧光寿命。采用德国蔡司公司生产的 ZEISS-EVO18 扫描电子显微镜(SEM) 分析样品的形貌, 加速电压为  $20.0\text{ kV}$ 。所有测试均在室温条件下进行。

## 3 结果与讨论

图 1 是本研究所合成样品的 XRD 图谱, 从图 1(a)、(b)、(d) 可以看出, 改变掺杂离子浓度,  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.8-x}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}$ 、 $0.2\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_6 : 0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$  样品的 XRD 衍射峰没有变化, 与标准卡片 ICDD:04-009-3050 基本吻合, 说明在一定的掺杂浓度范围内所合成的样品均为纯相。所合成样品  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  的晶体结构如图 2 所示, La 和 Mg 原子通过  $(\text{BO}_3)^{3-}$  三角形基团连接成一维单链, 而一维单链又通过 Sr 原子连接成三维网状结构<sup>[16]</sup>, 其结构为高度对称的三方晶体结构, 属于晶体空间群  $R\bar{3}$ 。晶体中的阳离子具有 9 配位和 8 配位两种配位环境, 其中  $\text{La}^{3+}$  和部分  $\text{Sr}^{2+}$  为 9 配位, 两种离子的物质的量分数之比为  $0.67:0.33$ , 对应的离子半径分别为  $1.216 \times 10^{-10}\text{ m}$  和  $1.13 \times 10^{-10}\text{ m}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$  和剩余的  $\text{Sr}^{2+}$  为 8 配位环境, 对应的离子半径分别为  $0.72 \times 10^{-10}\text{ m}$  和  $1.18 \times 10^{-10}\text{ m}$ 。带电荷数相等的  $\text{Bi}^{3+}$  ( $C_N=8, r=1.17 \times 10^{-10}\text{ m}$ )、 $\text{Eu}^{3+}$  ( $C_N=8, r=1.07 \times 10^{-10}\text{ m}$ ) 和  $\text{Y}^{3+}$  ( $C_N=9, r=1.08 \times 10^{-10}\text{ m}$ ) 与  $\text{La}^{3+}$  ( $C_N=9, r=1.216 \times 10^{-10}\text{ m}$ ) 的离子半径接近( $C_N$  为配位数,  $r$  为离子半径), 从离子半径接近和电荷平衡角度考虑,  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  均应取代  $\text{La}^{3+}$ 。有别于  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  的激活离子取代,  $\text{Y}^{3+}$  不能吸收能量产生发光,  $\text{Y}^{3+}$  的取代属于基质取代, 掺杂大量的  $\text{Y}^{3+}$  并不会改变 XRD 图谱中衍射峰的结构, 但会导致衍射峰位置发生移动, 如图 1(c) 所示。随着  $\text{Y}^{3+}$  掺杂量增加,  $2\theta$  从  $24.08\text{ }^{\circ}$  增大到  $24.23\text{ }^{\circ}$ , 这是因为  $\text{Y}^{3+}$  ( $r=1.08 \times 10^{-10}\text{ m}$ ) 的半径小于  $\text{La}^{3+}$  ( $r=1.216 \times 10^{-10}\text{ m}$ ), 增加  $\text{Y}^{3+}$  的掺杂量使晶面间距  $d$  减小, 衍射角  $\theta$  增大。 $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂也能造成衍射峰发生某种程度的位移。

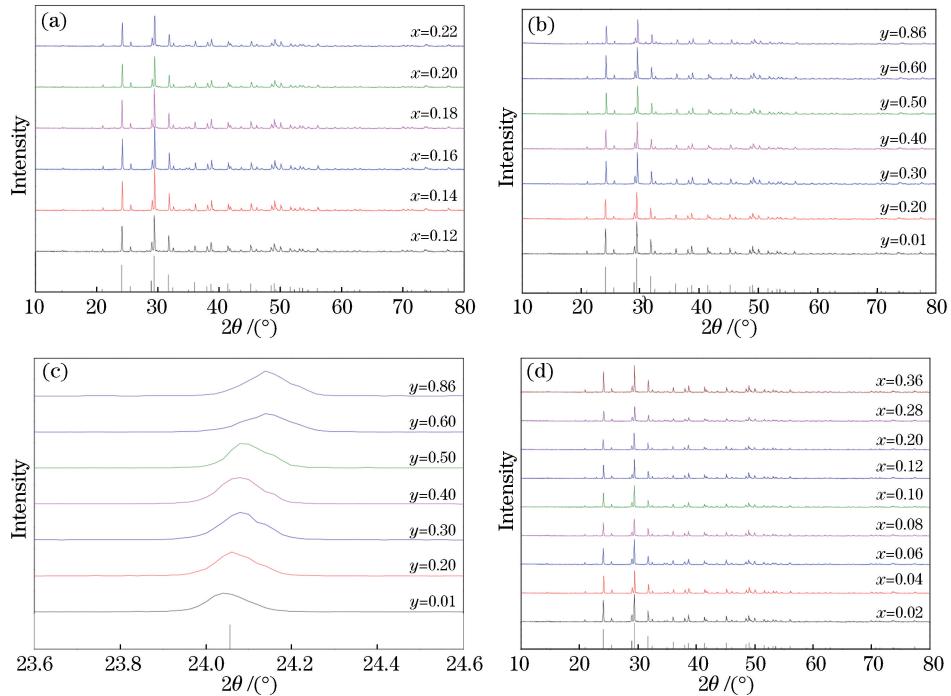


图 1 样品的 XRD 图谱。(a)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x}(\text{BO}_3)_6:x\text{Bi}^{3+}$ ; (b)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_6:0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$ , 整体;  
(c)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_6:0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$ , 局部;(d)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.8-x}(\text{BO}_3)_6:x\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$

Fig. 1 XRD patterns of samples. (a)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x}(\text{BO}_3)_6:x\text{Bi}^{3+}$ ; (b) whole of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_6:0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$ ;  
(c) partial of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_6:0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$ ; (d)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.8-x}(\text{BO}_3)_6:x\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$

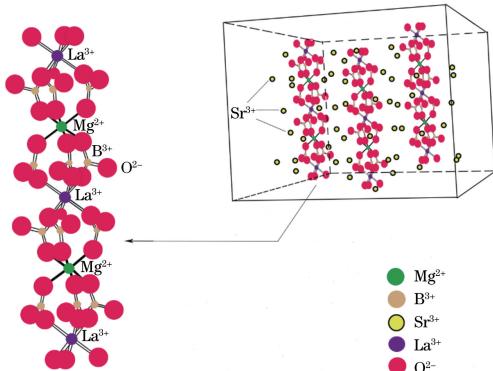


图 2  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  的晶体结构图<sup>[16]</sup>  
Fig. 2 Crystal structure of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$

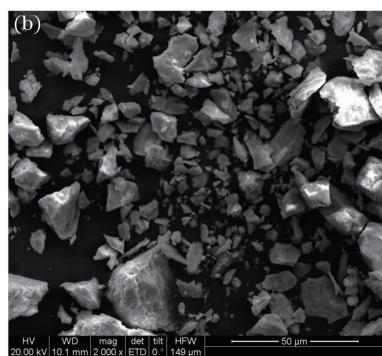
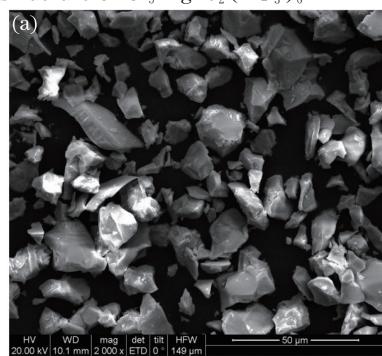
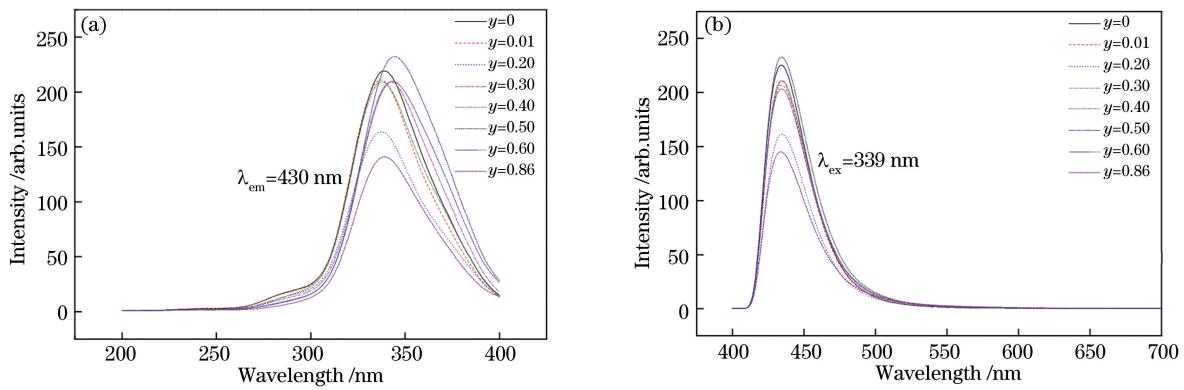


图 3 样品的 SEM 照片。(a)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$ ; (b)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{0.9}(\text{BO}_3)_6:0.24\text{Bi}^{3+}, 0.86\text{ Y}^{3+}$   
Fig. 3 SEM images of samples. (a)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$ ; (b)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{0.9}(\text{BO}_3)_6:0.24\text{Bi}^{3+}, 0.86\text{ Y}^{3+}$

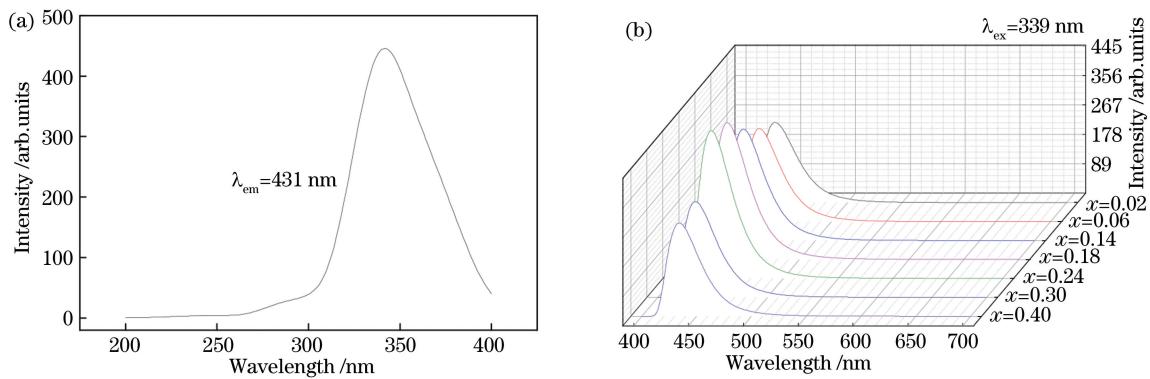
图 4  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_5:0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$  的荧光光谱。(a) 激发光谱; (b) 发射光谱Fig. 4 Fluorescence spectra of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_5:0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$ . (a) Excitation spectra; (b) emission spectra

$\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_6:0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$  样品中, 半径较小的  $\text{Y}^{3+}$  取代  $\text{La}^{3+}$  ( $r=1.216\times 10^{-10}\text{ m}$ ,  $C_N=9$ ) 后引起晶格收缩,  $\text{Y}^{3+}$  取代格位的晶体场劈裂能增大,  $\text{Bi}^{3+}$  取代格位的晶体场劈裂能减少, 较少的能量即可完成电荷迁移, 因而激发峰红移。图 4(b) 所示为  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_6:0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$  在 339 nm 光的激发下得到的发射光谱, 可以看出, 掺杂一定浓度的  $\text{Y}^{3+}$  之后,  $\text{Bi}^{3+}$  的发光强度有所增加, 这是因为  $\text{Y}^{3+}$  的掺杂使得  $\text{Bi}^{3+}$  的晶胞大小发生了调整。

图 5(a) 是  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76}(\text{BO}_3)_6:0.24\text{Bi}^{3+}$  在检测波长为 431 nm 时的激发光谱, 只有一个激发宽峰 (303~400 nm), 峰值位于 340 nm 处, 该激发峰归属于  $\text{Bi}^{3+}$  的  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  的跃迁。图 5(b) 的发射光谱显示,  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x}(\text{BO}_3)_6:x\text{Bi}^{3+}$  在 340 nm 光激发下均出现了  $\text{Bi}^{3+}$  在蓝光区域的特征发射宽峰 (409~494 nm), 最高峰值为 431 nm, 归属于轨道-自旋耦合允许的  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  跃迁。随着  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂量逐渐增加,  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x}(\text{BO}_3)_6:x\text{Bi}^{3+}$  的发射峰强度先增强后减弱, 当  $\text{Bi}^{3+}$  的掺杂量  $x=0.24$  时, 样品的发光强

度最大, 继续增大  $\text{Bi}^{3+}$  的掺杂浓度, 荧光浓度降低,  $\text{Bi}^{3+}$  的最佳掺杂量为  $x=0.24$ 。根据公式  $R_c=2[3V/(4\pi X_c N)]^{1/3}$  计算掺杂  $\text{Bi}^{3+}$  猝灭浓度的临界距离<sup>[22-23]</sup>, 其中晶胞中阳离子数目  $N=3$ , 猝灭浓度  $X_c=0.24$ , 晶胞体积  $V=1.21602\text{ nm}^3$ , 可计算得到  $\text{Bi}^{3+}$  的猝灭距离  $R_c=14.77\times 10^{-10}\text{ m}$ 。当猝灭距离大于  $5\times 10^{-10}\text{ m}$  时, 能量传递的作用属于多级相互作用。

图 6(a) 是  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.68}(\text{BO}_3)_6:0.12\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$  在检测波长为 614 nm 时的激发光谱, 激发峰宽带位于 250~450 nm,  $\text{Bi}^{3+}$  的激发光谱叠加在  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  电荷转移带(CTB)上, 从而使 CTB 和吸收峰之间的相对强弱性发生改变, 共掺后荧光粉的发光效率得到提高, 紫外线吸收得到增强。图 6(b) 是  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.88-y}(\text{BO}_3)_6:0.12\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$  ( $y=0\sim 0.24$ ) 在 340 nm 激发下, 荧光发射强度随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度变化的情况。较强的发射峰主要出现在 434, 598, 617, 705 nm 处, 分别归属于  $\text{Bi}^{3+}$  的  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  跃迁和  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$

图 5 样品的荧光光谱。(a)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76}(\text{BO}_3)_6:0.24\text{Bi}^{3+}$  的激发光谱; (b)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x}(\text{BO}_3)_6:x\text{Bi}^{3+}$  的发射光谱Fig. 5 Fluorescence spectra of samples. (a) Excitation spectrum of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76}(\text{BO}_3)_6:0.24\text{Bi}^{3+}$ ;(b) emission spectra of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x}(\text{BO}_3)_6:x\text{Bi}^{3+}$

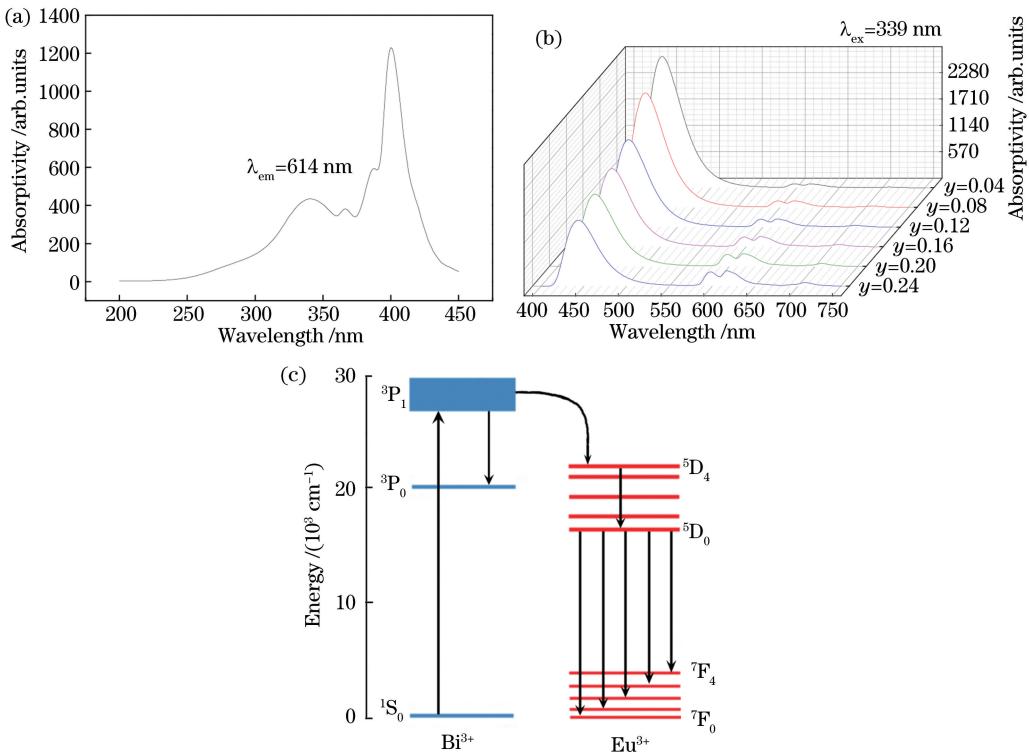


图 6  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_y(\text{BO}_3)_6 : \text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$  的荧光性能及能量传递。(a)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.68}(\text{BO}_3)_6 : 0.12\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$  的激发光谱;(b)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.88-y}(\text{BO}_3)_6 : 0.12\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱;(c)  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递图

Fig. 6 Fluorescence properties and energy transfer of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_y(\text{BO}_3)_6 : \text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ . (a) Excitation spectrum of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.68}(\text{BO}_3)_6 : 0.12\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$ ; (b) emission spectra of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.88-y}(\text{BO}_3)_6 : 0.12\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ ; (c) energy transfer from  $\text{Bi}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$

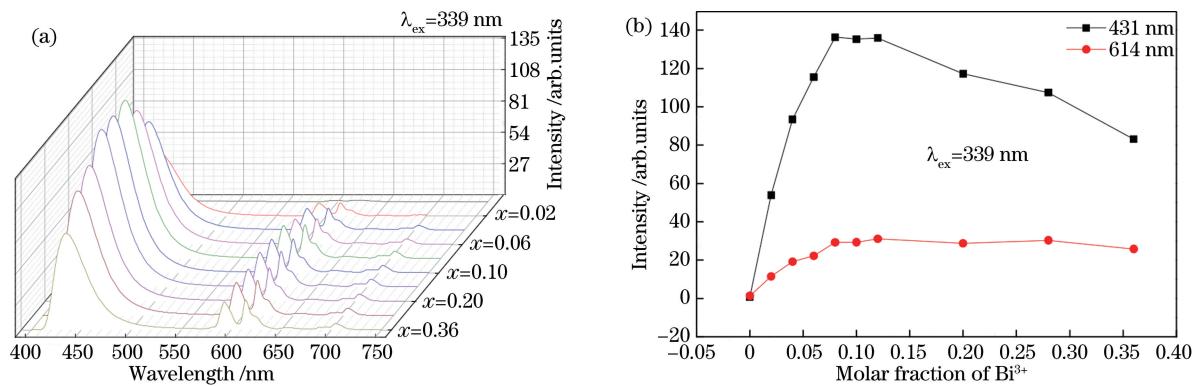
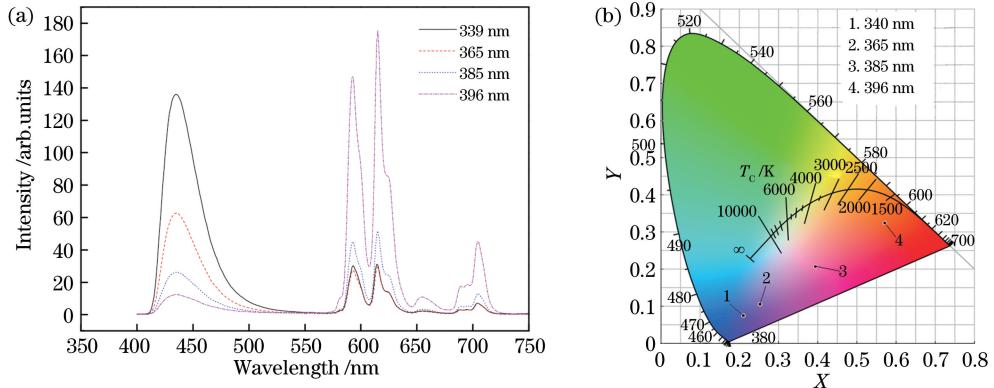
跃迁,其中  $\text{Bi}^{3+}$  蓝光发射明显强于  $\text{Eu}^{3+}$ 。从图 6(b) 可以看出,掺杂浓度的改变对发射图谱的形状无影响,只是改变了其强度。 $\text{Bi}^{3+}$  在 431 nm 附近的发射峰强度随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的增加而逐渐减弱,与此同时, $\text{Eu}^{3+}$  在 614 nm 附近的发射峰强度逐渐增加。这是因为共掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  之后,样品中发生了  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的能量传递,能量传递机制如图 6(c) 所示, $\text{Bi}^{3+}$  吸收的激发光能量通过能量交换的方式从  $^3\text{P}_1$ 能级传递到了  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0$  能级。由于  $\text{Bi}^{3+}$  的掺杂量固定并且传递了能量给  $\text{Eu}^{3+}$ ,因此  $\text{Bi}^{3+}$  的发光强度减弱;而  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂量增加,且接收到来自  $\text{Bi}^{3+}$  传递的激发能,故其发光强度增强。

图 7 所示为在波长为 339 nm 光的激发下所制备样品  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.8-x}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱和红、蓝光强度随  $\text{Bi}^{3+}$  物质的量分数变化的曲线,其中  $\text{Bi}^{3+}$  的特征发射强度很大,而  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射强度比较弱。随着  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂浓度增大, $\text{Eu}^{3+}$  在 593, 614, 705 nm 处的特征发射强度呈增加的趋势,当  $\text{Bi}^{3+}$  的掺杂量达到  $x = 0.08$  后, $\text{Eu}^{3+}$  的发射强度趋于平稳,这表明掺杂一定浓度的  $\text{Bi}^{3+}$  能够有

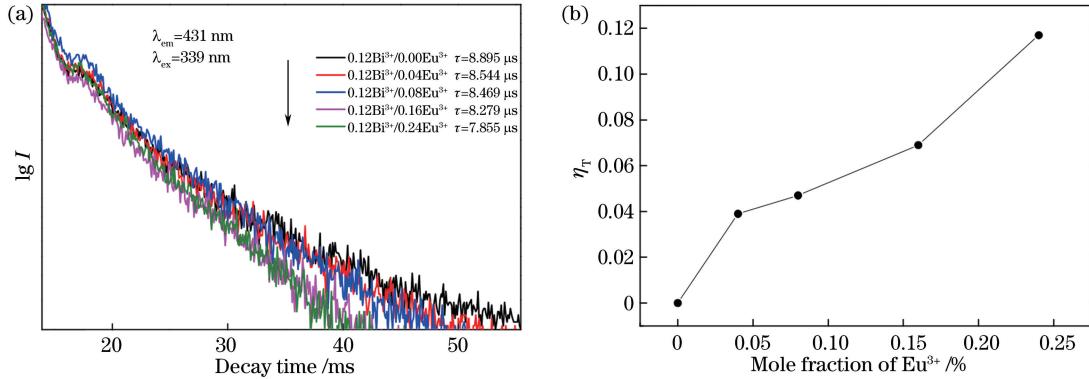
效敏化  $\text{Eu}^{3+}$  的发光。当  $\text{Bi}^{3+}$  的掺杂量  $x$  小于 0.08 时, $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的荧光强度均随  $\text{Bi}^{3+}$  浓度的增大而增强,这可能是因为随着  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂浓度的增加, $\text{Bi}^{3+}$  吸收的紫外光部分通过  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  电荷转移吸收将能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$ ,使  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度增大;当  $\text{Bi}^{3+}$  的掺杂量  $x$  超过 0.08 时, $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度出现平稳,而此时  $\text{Bi}^{3+}$  的发光强度呈下降的趋势。这可能是因为在  $\text{Bi}^{3+}$  的高浓度掺杂下, $\text{Bi}^{3+}$  之间能量传递发生猝灭,导致  $\text{Bi}^{3+}$  的发射强度逐渐降低。

图 8 为  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.68}(\text{BO}_3)_6 : 0.12\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$  在不同的激发波长下得到的发射光谱及其对应的 CIE 色坐标图,图中  $T_c$  表示色温,X、Y 轴分别表示与红色、绿色有关的相对量值。从图 8 可以看出,随着激发波长从 339 nm 变化到 396 nm, $\text{Bi}^{3+}$  的发射强度逐渐降低,而  $\text{Eu}^{3+}$  的发射强度逐渐增大。因此,通过调节激发波长, $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.68}(\text{BO}_3)_6 : 0.12\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$  的色度坐标可以从蓝光的(0.2107, 0.0741)处移动到红光的(0.5725, 0.324)处。

图 9(a) 为样品  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.88-y}(\text{BO}_3)_6 : 0.12\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$  在 339 nm 光激发下 431 nm 处的

图 7  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_y(\text{BO}_3)_6:x\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$  的荧光性能。(a)发射光谱;(b)红光和蓝光强度随  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂浓度的变化曲线Fig. 7 Fluorescence properties of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_y(\text{BO}_3)_6:x\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$ . (a) Emission spectra; (b) red and blue light intensities as functions of  $\text{Bi}^{3+}$  concentration图 8  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.68}(\text{BO}_3)_6:0.12\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$  在不同波长激发下的测试结果。(a)发射光谱;(b)CIE 色坐标图Fig. 8 Test results of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.68}(\text{BO}_3)_6:0.12\text{Bi}^{3+}, 0.2\text{Eu}^{3+}$  excited at different wavelengths.

(a) Emission spectra; (b) CIE chromaticity diagram

图 9 荧光衰减和能量传递效率。(a)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.88-y}(\text{BO}_3)_6:0.12\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$  中  $\text{Bi}^{3+}$  的荧光衰减曲线; (b)改变  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度时从  $\text{Bi}^{3+}$  到  $\text{Eu}^{3+}$  的能量传递效率Fig. 9 Fluorescence attenuation and energy transfer efficiency. (a) Fluorescence attenuation curves of  $\text{Bi}^{3+}$  in  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.88-y}(\text{BO}_3)_6:0.12\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ ; (b) energy transfer efficiency from  $\text{Bi}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  by changing doping concentration of  $\text{Eu}^{3+}$ 

荧光衰减曲线, 图中  $I$  表示发光强度。所有的衰减曲线均符合一阶指数函数  $I_t = I_0 \exp(-t/\tau)$ , 其中:  $I_t$  和  $I_0$  分别是在时间  $t$  和  $t_0$  时的发光强度;  $\tau$  表示对应样品的衰减时间, 可以通过衰减曲线拟合计算

出来。从图 9 可以看出, 当  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度  $y$  分别为 0、0.04、0.08、0.16、0.24 时, 对应  $\text{Bi}^{3+}$  的发射衰减时间  $\tau$  分别为 8.895, 8.544, 8.469, 8.279, 7.855  $\mu\text{s}$ 。 $\text{Bi}^{3+}$  的荧光寿命随着掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的增大而逐渐

减小,其荧光衰减速度逐渐加快,表明其非辐射能量传递速度增大。当 $\text{Bi}^{3+}$ 掺杂浓度不变时,改变 $\text{Eu}^{3+}$ 的掺杂浓度,能量会以非辐射的形式从 $\text{Bi}^{3+}$ 传递给 $\text{Eu}^{3+}$ ,对应的能量传递效率 $\eta_T$ 的表达式为

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_0}, \quad (1)$$

式中: $\tau_s$ 和 $\tau_0$ 分别为在激活中心离子 $\text{Eu}^{3+}$ 存在、不存在的条件下,敏化离子 $\text{Bi}^{3+}$ 的内在衰减时间。从 $\text{Bi}^{3+}$ 到 $\text{Eu}^{3+}$ 的能量传递效率如图9(b)所示,在所示的掺杂浓度范围内,能量传递效率随着 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂浓度的增加而逐渐增大,并在 $y=0.24$ 时达到最大值11%。

激活离子荧光强度的增强有两种途径,一是提高激活离子的内量子效率(发射光子与吸收光子之比),二是增强基态能级到激发态能级的吸收。不同样品中 $\text{Eu}^{3+}$ 的内量子效率基本不变,所以只能通过吸收增强来提高荧光强度。图10所示为所制备样品 $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{M}$ ( $0 \leq x, y \leq 1$ )的紫外-可见吸收谱。从图10(a)可以看出, $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$ 在250~400 nm范围内的吸收非常微弱,而掺杂 $\text{Bi}^{3+}$ 可以使样品在250~400 nm范围内有强吸收峰且吸收边线蓝移,该强吸收峰归属于 $\text{Bi}^{3+}$ 的 $6s \rightarrow 6p$ 跃迁吸收。图10(b)显示,掺杂 $\text{Eu}^{3+}$ 可以使样品 $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.64}(\text{BO}_3)_6 : 0.12\text{Bi}^{3+}, 0.24\text{Eu}^{3+}$ 在394 nm附近有一个小的吸收峰,该吸收峰归属于 $\text{Eu}^{3+}$ 的 $f \rightarrow f$ 跃迁吸收。与单掺杂 $\text{Bi}^{3+}$ 相比, $\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Bi}^{3+}$ 共掺杂样品在200~400 nm范围的吸收稍有降低。由图10(c)可以看出, $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76}(\text{BO}_3)_6 : 0.24\text{Bi}^{3+}$ 与 $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.36}(\text{BO}_3)_6 : 0.24\text{Bi}^{3+}, 0.40\text{Y}^{3+}$ 的紫外-可见吸收光谱基本相同,但掺杂 $\text{Y}^{3+}$ 使样品的吸收边线出现红移,与对应的激发光谱相一致。

## 4 结 论

本文利用高温固相法合成了三方晶系结构的 $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{M}$ 系列荧光粉,掺杂离子对样品颗粒的大小和形貌无影响。在339 nm光激发下, $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}$ 的光谱中存在因 $\text{Bi}^{3+}$ 的 ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ 跃迁而产生的蓝光区域的发射宽峰( $409 \sim 494$  nm)。掺杂 $\text{Y}^{3+}$ 后, $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{1.76-y}(\text{BO}_3)_6 : 0.24\text{Bi}^{3+}, y\text{Y}^{3+}$ 荧光粉的蓝光发射增强。在紫外光激发下, $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ 可以产生 $\text{Bi}^{3+}$ 的蓝光发射和 $\text{Eu}^{3+}$ 的红光发射, $\text{Bi}^{3+}$ 对 $\text{Eu}^{3+}$ 通过

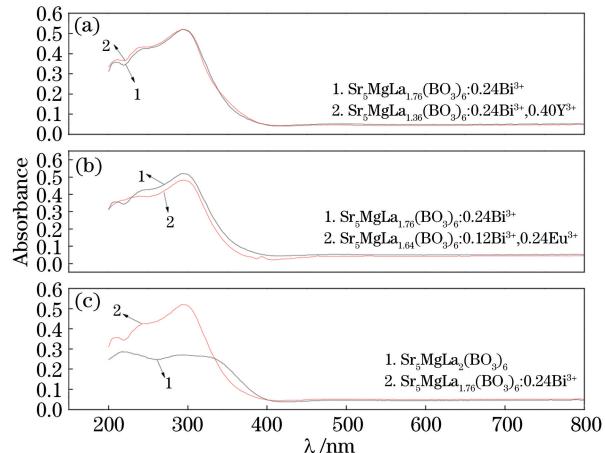


图10 紫外-可见漫反射光谱:(a)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  单掺 $\text{Bi}^{3+}$ 及共掺 $\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Y}^{3+}$ ; (b)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  单掺 $\text{Bi}^{3+}$ 及共掺 $\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{3+}$ ; (c)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  基质及单掺 $\text{Bi}^{3+}$

Fig. 10 Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra.  
(a)  $\text{Bi}^{3+}$  single doping and co-doping of  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  in  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  ; (b)  $\text{Bi}^{3+}$  single doping and co-doping of  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  ;  
(c)  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$  substrate and  $\text{Bi}^{3+}$  single doping in  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6$

能量传递起到敏化作用。通过调节 $\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{3+}$ 的掺杂比,或者改变激发波长, $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉可呈现出从蓝光到红光的发光变化,表明该荧光粉可实现发光调控,可作为适用于白光LED用的新型荧光粉。

## 参 考 文 献

- [1] Liu Y F, Liu P, Wang L, et al. A two-step solid-state reaction to synthesize the yellow persistent  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$  phosphor with an enhanced optical performance for AC-LEDs [J]. Chemical Communications, 2017, 53(77): 10636-10639.
- [2] Liu Y F, Silver J, Xie R J, et al. An excellent cyan-emitting orthosilicate phosphor for NUV-pumped white LED application [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(47): 12365-12377.
- [3] Liu Y F, Zhang X, Hao Z D, et al. Crystal structure and luminescence properties of  $(\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$  phosphors for white LEDs [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2011, 32(5): 445-450.
- 刘永福, 张霞, 郝振东, 等. 荧光粉 $(\text{Ca}_{2.94-x}\text{Lu}_x\text{Ce}_{0.06})(\text{ScMg})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的晶体结构和荧光性质[J]. 发光学报, 2011, 32(5): 445-450.
- [4] Chi F F, Wei X T, Zhou S S, et al. Enhanced  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  transition and optical thermometry of garnet type

- $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  phosphors [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(6): 1288-1293.
- [5] Shahi P K, Singh P, Rai S B, et al. Host-sensitized NIR quantum cutting emission in  $\text{Nd}^{3+}$  doped  $\text{GdNbO}_4$  phosphors and effect of  $\text{Bi}^{3+}$  ion codoping [J]. Inorganic Chemistry, 2016, 55(4): 1535-1541.
- [6] Maggay I V B, Lin P C, Liu W R. Enhanced luminescence intensity of novel red-emitting phosphor  $-\text{Sr}_3\text{Lu}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  via energy transfer[J]. Journal of Solid State Lighting, 2014, 1: 13.
- [7] Xiang Z F, Yang X L, Zhou B Y, et al. Enhancement of red emission in  $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  phosphor under 365 nm excitation[J]. Physica B: Condensed Matter, 2013, 431: 132-136.
- [8] Chen D J, Tang L, Lin L T, et al. Synthesis and luminescence of  $\text{CaSb}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  phosphors[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 31(12): 2279-2284.
- 陈东菊, 汤利, 林利添, 等.  $\text{CaSb}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的制备和发光性质[J]. 无机化学学报, 2015, 31(12): 2279-2284.
- [9] Kang F W, Hu Y H, Wu H Y, et al. Luminescence investigation of  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Bi}^{3+}$  co-doped  $\text{CaMoO}_4$  phosphor[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(9): 837-842.
- [10] Zhou H P, Jiang M S, Jin Y. A novel blue-emitting phosphor  $\text{Gd}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}$  for near-UV LEDs[J]. RSC Advances, 2014, 4(86): 45786-45790.
- [11] Luitel H N, Watari T, Chand R, et al. Photoluminescence properties of a novel orange red emitting  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Sm}^{3+}$  phosphor and PL enhancement by  $\text{Bi}^{3+}$  co-doping [J]. Optical Materials, 2012, 34(8): 1375-1380.
- [12] Wang L S, Liu X M, Quan Z W, et al. Luminescence properties of  $\text{Y}_{0.9-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $0 \leqslant x \leqslant 0.9$ ) phosphors prepared by spray pyrolysis process [J]. Journal of Luminescence, 2007, 122/123: 36-39.
- [13] Long J Q, Wang Y Z, Ma R, et al. Enhanced luminescence performances of tunable  $\text{Lu}_{3-x}\text{Y}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  red phosphor by ions of  $\text{Rn}^+$  ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ) [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(6): 3269-3275.
- [14] Zhu H L, Zuo D T. Highly enhanced photoluminescence from  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  @  $\text{YPO}_4$  core/shell heteronanostructures [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(24): 10402-10406.
- [15] Huang J L, Zhou L Y, Liang Z P, et al. Promising red phosphors  $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  for LED solid-state lighting application[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(3): 356-360.
- [16] Huang A J, Yang Z W, Yu C Y, et al. Tunable and white light emission of a single-phased  $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  phosphor by energy transfer for ultraviolet converted white LEDs[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(9): 5267-5276.
- [17] Iso Y, Takeshita S, Isobe T. Effects of annealing on the photoluminescence properties of citrate-capped  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  nanophosphor[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(20): 11006-11013.
- [18] Schaffers K I, Thompson P D, Alekel T, et al. STACK crystal chemistry [J]. Chemistry of Materials, 1994, 6(11): 2014-2022.
- [19] Sankar R, Rao G V S. Luminescence studies on doped borates,  $\text{A}_6\text{MM}'(\text{BO}_3)_6$  [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 281(2): 126-136.
- [20] Sankar R. Efficient blue luminescence in  $\text{Ce}^{3+}$ -activated borates,  $\text{A}_6\text{MM}'(\text{BO}_3)_6$  [J]. Solid State Sciences, 2008, 10(12): 1864-1874.
- [21] Müller M, Fischer S, Jüstel T. Luminescence and energy transfer of co-doped  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_2(\text{BO}_3)_6:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  [J]. RSC Advances, 2015, 5(83): 67979-67987.
- [22] Chen C H, Chen K, Meng L L, et al. Luminescence properties and  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  energy transfer in  $\text{CaYAlO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  phosphors[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(1): 0116002.
- 陈彩花, 陈凯, 蒙丽丽, 等.  $\text{CaYAlO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  荧光粉的发光性能及  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  的能量传递[J]. 光学学报, 2018, 38(1): 0116002.
- [23] Chen K, Wang X J, Yang G H, et al. Luminescent properties of  $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  codoped phosphors[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(2): 0216001.
- 陈凯, 王小军, 杨国辉, 等.  $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$  及  $\text{Bi}^{3+}$  共掺杂荧光粉的发光性能研究[J]. 光学学报, 2019, 39(2): 0216001.