

多级结构 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$ 花状微球的制备、表征及其发光性能

陈爱民* 汪 晶 薄盈盈 刘 锐 顾 培 潘再法 胡 军*

(浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014)

摘要: 以硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)为原料, 稀土元素 Eu^{3+} 为激活剂, 采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)辅助共沉淀法得到前驱体, 并通过焙烧制备了多级结构 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$ 花状微球。通过 XRD、SEM、TEM 以及荧光光谱等手段分别对前驱体煅烧产物的结构、形貌、组成和荧光特性进行了表征。实验表明, 在波长为 393 nm 激发光的激发下, 所得到的产品在 612 nm 处有明显的特征发射峰, 对应于 Eu^{3+} 的($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)特征跃迁发射。这一荧光性质使得该材料在荧光灯、显示系统和光电设备应用中具有广阔的前景。同时我们还探讨了微球的形态、 Eu^{3+} 的掺杂量及焙烧温度对花状微球荧光性能的影响。

关键词: $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$; 多级微球; 化学合成; 发光性能

中图分类号: O614.33*8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)08-1548-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.208

Synthesis, Characterization and Photoluminescence Properties of Hierarchical $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$ Flower-Like Microspheres

CHEN Ai-Min* WANG Jing BO Ying-Ying LIU Rui GU Pei PAN Zai-Fa HU Jun*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Flower-like $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$ hierarchical microspheres, with an average diameter of 2.0~2.5 μm , were successfully synthesized via a simple precipitation method using poly (vinyl pyrrolidone) as template and followed by a subsequent heat treatment. The structure, morphology, composition and photoluminescence (PL) properties of as-prepared and calcined samples were systematically characterized by XRD, SEM, TEM and PL spectra, respectively. The resultant products presented a strong characteristic of red emission at 612 nm corresponding to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ of the Eu^{3+} transition under ultraviolet excitation at 393 nm, which may open a wide door for its applications especially in fluorescent lamps, display systems, and optoelectronic devices. Besides, we demonstrated the morphology, concentration of Eu^{3+} as well as calcination temperature had a great effect on the PL properties of the microspheres.

Key words: $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$; hierarchical microspheres; chemical synthesis; photoluminescence

0 引 言

目前, 无机纳米材料由于具有区别于体相材料的独特尺寸、形状、结晶度、缺陷以及形貌可调的物理和化学性能, 因而被广泛应用于催化、医学、国防

科技等许多领域^[1-3]。其中, 由纳米颗粒、纳米线、纳米棒、纳米片及其他纳米晶体自组装的 3D 分层次的纳米结构更是成为研究热点^[4-8]。这些纳米材料的光学和电学属性很大程度上取决于初始粒子以及组装方式。由小球颗粒组成的荧光粉具有更亮的发光性

收稿日期: 2015-03-11。收修改稿日期: 2015-06-03。

国家自然科学基金(No.10804099, 51002137)和浙江省自然科学基金(No.Y4080382)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: amchen@zjut.edu.cn, hjzjut@zjut.edu.cn

能、高清晰度,并大大提升显屏质量,因而引起人们的广泛关注^[9]。研究证明,球状形貌的荧光粉由于其高的填料密度和较低的光散射率,使其具有高亮度和高清晰度^[10-12]。特别是,用于场发射显示器(FEDs)的荧光粉的颗粒尺寸范围应在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ ^[13-14]。

以硼酸盐为基质的发光材料因其合成简便,烧结温度低,发光亮度高,化学性能稳定等特点,被认为是具有实用价值的发光材料^[15-17]。稀土硼酸盐如 LuBO_3 、 YBO_3 和 LaBO_3 已广泛应用于 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的荧光基质,被广泛应用于无汞荧光灯和各种显示技术中^[18-20]。但是,这些材料相对较低的色纯度成为其应用的一大挑战。此外,由传统的固相反应和溶胶-凝胶法制备的硼酸盐荧光粉由于较高的煅烧温度和反复研磨,形貌不规则且多易团聚,并具有较低的 R/O 值。这些缺点限制了其在红色荧光显示平板的分散稳定性和涂覆能力^[21-22]。最近,有报告指出由纳米片组成的具有高比面积的纳米结构对 R/O 值影响很大,从而降低 Eu^{3+} 在局部环境的对称性^[23-24]。基于以上优势,可以采用晶体结构的化合物作为主要基质来提高荧光性能。与其它稀土硼酸盐相比,硼酸镁用于发光基质材料具有相对较低的成本^[25-27]。目前,已经有许多基于一维硼酸镁材料的研究报道^[28-31]。但是,关于对具有分层次结构的球状硼酸镁的合成及荧光性能的报道几乎没有。

本文采用简单的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)辅助共沉淀法并通过焙烧制备多级结构 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$ 花状微球。研究了 Eu^{3+} 的掺杂含量、焙烧温度对样品结构、形貌、发光性能的影响,为制备高效纳米荧光粉技术提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯,上海泗联化工有限公司;硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$),分析纯,太仓美达试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP),分析纯,上海伯奥生物科技有限公司;三氧化二铕(Eu_2O_3),优级纯,纯度为 99.99%,上海同纳环保科技有限公司;硝酸(HNO_3),分析纯,浙江中星化工试剂有限公司。

1.2 样品的制备

将 $0.21\ \text{g}\ \text{Eu}_2\text{O}_3$ 于稀硝酸溶液 ($V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1$) 溶解配成 $10\ \text{mL}\ 0.12\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,待用。将 $2.26\ \text{g}\ (0.04\ \text{mmol})$ PVP (K30)溶解于 $50\ \text{mL}$ 去离子

水中,然后逐滴加入上述的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 $4\ \text{mL}\ 0.60\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合 (掺杂含量为 $n_{\text{Eu}}:n_{\text{Mg}^{2+}}=1\%\sim 7\%$),磁力搅拌 $30\ \text{min}$ 后,加入 $4\ \text{mL}\ 0.60\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液。并继续搅拌 $3\ \text{h}$,得到少量沉淀,再于 $80\ ^\circ\text{C}$ 下水浴陈化 $24\ \text{h}$,此时出现大量的沉淀。分别用去离子水和无水乙醇洗涤沉淀 3 次, $80\ ^\circ\text{C}$ 烘干得到前驱物,然后分别于 350 、 450 、 550 、 650 、 $750\ ^\circ\text{C}$ 空气气氛下焙烧 $4\ \text{h}$ 后即得最终样品。

1.3 样品的表征

使用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD,辐射源为 $\text{Cu}\ K\alpha$ 辐射,入射波长 $0.154\ 06\ \text{nm}$,电压 $40\ \text{kV}$,电流 $40\ \text{mA}$,扫描速率 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,X'Celerator 超能探测器)对产物的晶相结构进行表征。采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Diamond TG/DTA 综合热分析仪,空气气氛,气体流速为 $100\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率为 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用日本 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜(SEM,加速电压为 $15\ \text{kV}$)和荷兰 Tecnai G2 F30 S-Twin 型透射电镜(TEM,加速电压为 $300\ \text{kV}$)对样品的形貌进行表征。红外光谱采用 Nicolet205 型傅立叶变换红外光谱仪采集。采用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司 Fluoromax-4 荧光光谱仪测试材料的激发光谱和发射光谱,所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为所制备的前驱物样品和经过不同温度焙烧后所得产物的 XRD 图,其中 Eu^{3+} 掺杂物质的量分数为 5%。由图 1A 可见,前驱体样品的衍射峰与 $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的标准卡片(JCPDS 19-0754)一致。图 1B 为从 350 到 $750\ ^\circ\text{C}$ 不同煅烧温度下产物的 XRD 图,从图 1 中可以看出,当焙烧温度低于 $650\ ^\circ\text{C}$ 时,所得样品的 XRD 主要呈现宽的衍射峰,说明材料呈现微晶结构。当焙烧温度为 $650\ ^\circ\text{C}$ 时,所得样品的衍射峰与 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 亚稳晶系的标准卡片(JCPDS 33-0858)一致。当达到 $750\ ^\circ\text{C}$ 时,如图 1B(e)所示,所有衍射峰均属于 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$,由两种物相组成,分别为 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 亚稳晶系(JCPDS 33-0858)和 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 正交晶系(JCPDS 38-1475),没有其他杂质峰出现,说明 Eu^{3+} 已经完全进入到 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 基质晶格中。根据 Scherer 公式估算出经 650 和 $750\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后获得样品的晶粒尺寸分别为 50 和 $40\ \text{nm}$ 。

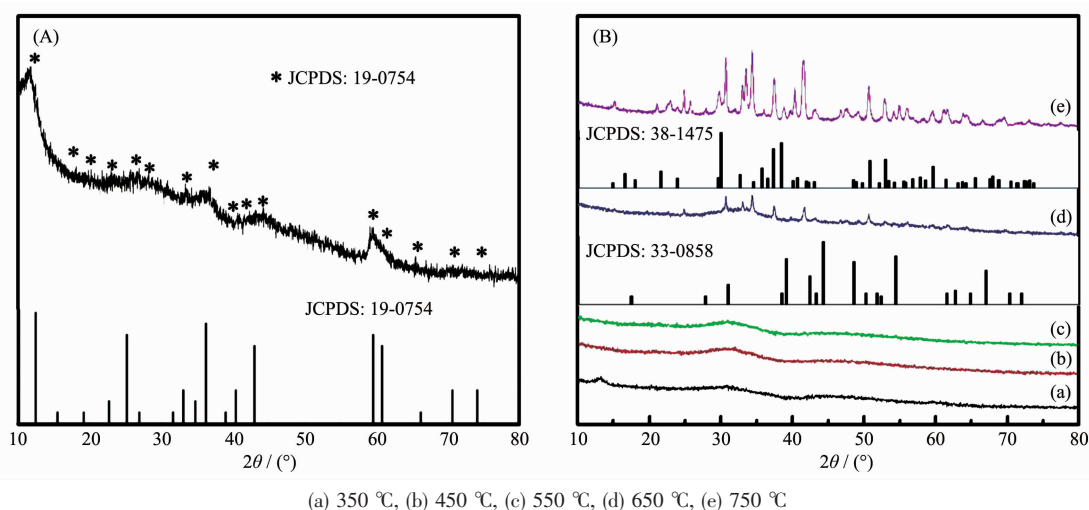


图 1 (A)前驱体和(B)经过不同温度焙烧后样品的 XRD 图及标准数据

Fig.1 XRD patterns of the precursor (A) and samples after different calcination temperatures (B) with standard datas

2.2 TG-DTA 分析

为了进一步研究前驱体的热稳定性,在空气气氛下对其做了 TG-DTA 表征,结果如图 2 所示。从室温到 120 °C 下,样品的失重较为缓慢,约 6%。这是由物理吸附水的蒸发引起的。120~430 °C 失重较快,失重约 22%,是失去结合水和 PVP 的燃烧所引起的,对应的 DTA 曲线在 310 °C 有较强的放热峰^[32-33]。另外一个较慢的失重出现在 430~680 °C,失重率约为 7%,是由于残留的及结合在纳米颗粒表面的 PVP 的燃烧引起的,对应的 DTA 曲线在 445 °C 有较宽的放热峰,是碳的氧化及 PVP 分解产生 CO。680 °C 以上基本保持恒重,但对应的 DTA 曲线在 680 °C 有一个尖锐的放热峰,可能是由相转变引起的。

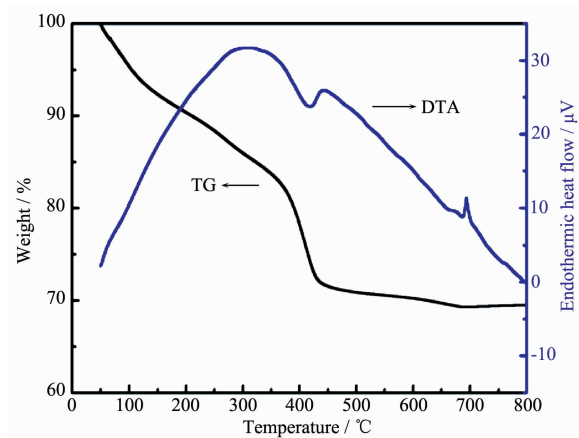


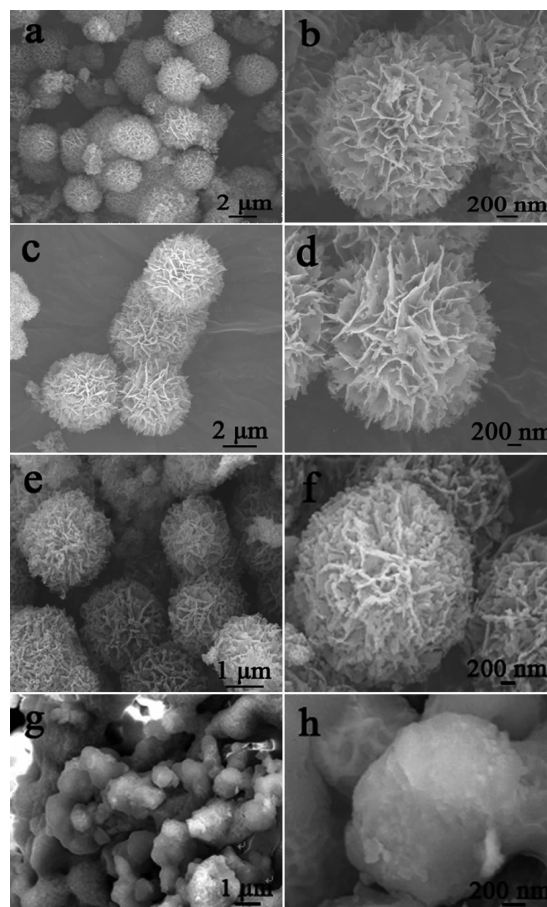
图 2 前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig.2 TG-DTA curves of the as-prepared sample

2.3 形貌分析

众所周知,荧光粉的颗粒大小及形貌在实际应

用中起着非常重要的作用。图 3a~b 为所制备的前驱物样品 SEM 照片。从图中可以看出,前驱体样品是



(a, b): precursor, (c, d): 550 °C, (e, f): 650 °C, (g, h): 750 °C

图 3 前驱体和不同温度焙烧后样品的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the precursor and samples after different calcination temperatures

由花状微球组成,直径约 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 。花状微球是由许多纳米片组装而成的,这些纳米片之间相互连接、缠绕和交叠,花瓣表面较光滑,厚度 $\sim 20\ \text{nm}$ 。图 3c~h 为 $550\sim 750\ ^\circ\text{C}$ 不同煅烧温度产物的 SEM 图。 $550\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后样品形貌仍为类似前驱体的分级花状,但与前驱体相比分散性好,尺寸相对均匀,约 $3.5\ \mu\text{m}$ 。组成分级花状微球的纳米片厚度与前驱体相当,约为 $20\ \text{nm}$ 。

样品于 $650\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后形貌仍能保持分级花状,但是直径减小为 $2.0\sim 2.5\ \mu\text{m}$ (图 3e,f),这是由于前驱体焙烧过程中失去水分子以及 PVP 的高温分解引起花状微球的收缩。另外,组成分级花状微球的纳米片变得杂乱,表面变得粗糙,纳米片的厚度增为 $40\sim 60\ \text{nm}$,该结果与 XRD 数据相一致。继续升高焙烧温度至 $750\ ^\circ\text{C}$,此时,纳米片的特征形貌不再存在,花状微球完全被破坏成无规则类球形颗粒,颗粒大小不一,为 $0.5\sim 2.5\ \mu\text{m}$,具有一定的团聚现象(图 2g,h)。图 4 为 $650\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后样品 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$ 的 TEM 照片,经煅烧后仍然保持多级花状微球的形貌而没有被破坏,表明多级花状结构具有非常好的结构稳定性。微球的直径为 $2.0\sim 2.5\ \mu\text{m}$,与 SEM 照片相一致。

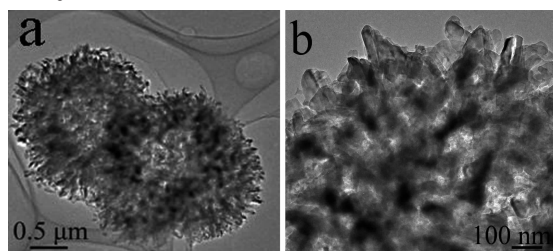
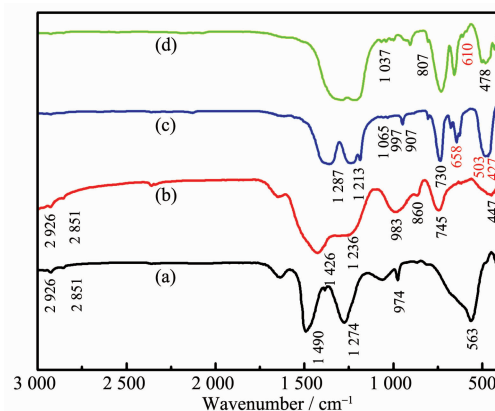


图 4 $650\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后样品的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of the sample after calcination at $650\ ^\circ\text{C}$

图 5 示出样品煅烧前后的 FT-IR 光谱图。如图 5a 所示, $2\ 926$ 和 $2\ 851\ \text{cm}^{-1}$ 分别为 PVP 中 CH_2 的 C-H 的不对称和对称伸缩振动峰^[34]。 $1\ 490\ \text{cm}^{-1}$ 对应于 PVP 中 C-H 的弯曲振动峰,这些结果证明 PVP 很好的吸附在硼酸镁晶体表面^[35]。 $2\ 926$ 和 $2\ 851\ \text{cm}^{-1}$ 分在 $550\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后依然存在(图 5b), $1\ 426\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰来源于 PVP 中的 C-H 与 $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ 的不对称伸缩振动峰的重叠。此外, $1\ 236$ 和 $860\ \text{cm}^{-1}$ 分别为 $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ 的不对称和对称伸缩振动峰, 983 、 745 和 $447\ \text{cm}^{-1}$ 则分别归属于 $\text{B}_{(4)}\text{-O}$ 的不对称伸缩振动峰、 $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ 的面外弯曲振动峰和 $\text{B}_{(4)}\text{-O}$ 的弯曲振动峰。由此可见, $550\ ^\circ\text{C}$ 煅烧产物包含 BO_3 和 BO_4 单元,且 PVP

在该温度下没有被完全去除。如图 5c 和 d 所示, PVP 的特征峰消失,说明在 650 和 $750\ ^\circ\text{C}$ 煅烧温度下, PVP 被完全去除。与此同时, $1\ 287$ 、 $1\ 213$ 和 $907\ \text{cm}^{-1}$ 分别属于 $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ 的不对称和对称伸缩振动峰, $1\ 065$ 、 $1\ 037$ 、 997 和 $807\ \text{cm}^{-1}$ 分别为 $\text{B}_{(4)}\text{-O}$ 的不对称和对称伸缩振动峰, 730 、 658 和 $610\ \text{cm}^{-1}$ 分别属于 $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ 的面外和面内弯曲振动峰。 503 、 478 和 $427\ \text{cm}^{-1}$ 则为 $\text{B}_{(4)}\text{-O}$ 的弯曲振动峰。



(a) Before calcination, after calcination at (b): $550\ ^\circ\text{C}$, (c): $650\ ^\circ\text{C}$, (d): $750\ ^\circ\text{C}$

图 5 前驱体(a)和不同温度焙烧后样品的 FT-IR 光谱

Fig.5 FT-IR spectra of the as-prepared samples before and after calcination

2.5 样品的荧光光谱

图 6 为所制备的前驱物样品和经过 $650\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后所得产物的激发光谱图。图中 $280\ \text{nm}$ 处出现的宽的激发带来自于 Eu-O 的电荷迁移带(CTB)吸收,即电子从 O^{2-} 的 $2p$ 轨道转移到 Eu^{3+} 的 $4f$ 轨道产生的一个激发带,它的位置取决于 Eu-O 键的键长: Eu-O 键越长,电荷迁移峰所处的位置波长越长^[36]。其余的锐线峰均来源于 Eu^{3+} 的 $f\rightarrow f$ 电子跃迁吸收,分别对应于 ${}^7F_0\rightarrow{}^5H_6(318\ \text{nm})$, ${}^7F_0\rightarrow{}^5D_4(362\ \text{nm})$, ${}^7F_0\rightarrow{}^5L_7(376,381\ \text{nm})$, ${}^7F_0\rightarrow{}^5L_6(393\ \text{nm})$, ${}^7F_0\rightarrow{}^5D_3(413\ \text{nm})$, ${}^7F_0\rightarrow{}^5D_2(464\ \text{nm})$, ${}^7F_0\rightarrow{}^5D_1(525)$ 和 ${}^5D_1\rightarrow{}^7F_1(535\ \text{nm})$ 跃迁^[37]。如图 7 所示的荧光发射光谱于 $393\ \text{nm}$ 处对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0\rightarrow{}^5L_6$ 跃迁。该光谱包含从 570 到 $720\ \text{nm}$ 的锐线峰,对应于 Eu^{3+} 的从 5D_0 到 7F_J ($J=0,1,2,3,4$) 的跃迁。主要的发射光谱峰 591 、 $595\ \text{nm}$ (${}^5D_0\rightarrow{}^7F_1$) 和 $612\ \text{nm}$ (${}^5D_0\rightarrow{}^7F_2$) 分别对应橙色和红色^[38]。明显的,前驱体的磁偶极跃迁(${}^5D_0\rightarrow{}^7F_2$)没有焙烧产物的强。众所周知,位于 $612\ \text{nm}$ 附近的 ${}^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 对 Eu^{3+} 的环境变化及其敏感。根据晶体中 Eu^{3+} 电子跃迁的一般定则,当 Eu^{3+} 处于有严格反演中心的格位时,将

以 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 允许的磁偶极跃迁发射为主; 当 Eu^{3+} 处于偏离反演中心的格位时, 将出现 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 受迫电偶极跃迁, 并以 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁发射红光 (约 612 nm) 为主^[39]。前驱体较低的荧光产率是因为羟基官能团和结晶水容易与能增强荧光的稀土离子络合。经过热处理, 产物的结合水被去除而完全脱水, 这可能就是解释焙烧产物发射效率显著提高的原因。

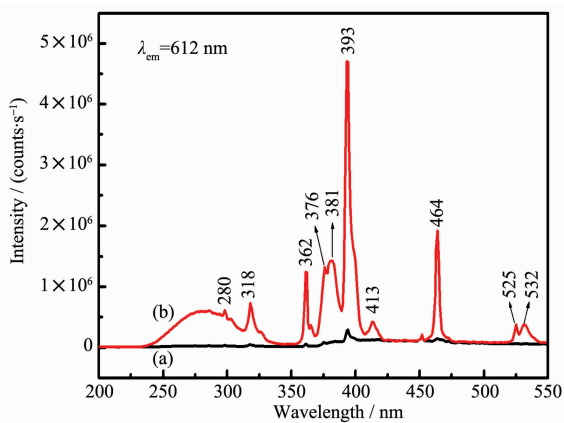


图 6 前驱体和经过 650 °C 焙烧后样品的激发光谱
Fig.6 Excitation spectra of the precursor (a) and sample after calcination at 650 °C (b)

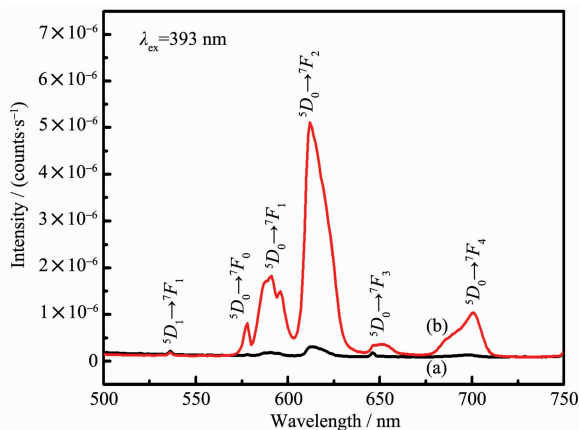


图 7 (a)前驱体和(b)经过 650 °C 焙烧后样品的发射光谱
Fig.7 Emission spectra of (a) the precursor and (b) sample after calcination at 650 °C

2.6 焙烧温度对样品发光性能的影响

为了进一步研究焙烧温度对发光性能的影响, 我们考察了经过不同焙烧温度后所得产物的发射光谱(图 8)。激发波长为 393 nm, 内插图为样品在 612 nm 发光强度与焙烧温度的关系图。随着温度的升高, 从 350 °C 到 550 °C 发光强度呈现缓慢的增加趋势, 在 650 °C 达到一个最大值, 继续增加焙烧温度 (750 °C), 样品的发光强度降低。一方面是因为经过

热处理之后, 随着焙烧温度的增加, 越有利于除去更多的 -OH, 结晶水和一些杂质, 表面缺陷减少, 样品的结晶度提高, 从而提高发光强度。另一方面是因为微球直径的减少。因为样品的发光效率在一定的颗粒尺寸大小范围内, 随着颗粒尺寸的减小而增加。在 650 °C 发光强度达到最大。但当继续增加焙烧温度至 750 °C, 样品的发光强度降低, 750 °C 焙烧后由纳米片组装成的分级花状微球结构被破坏成无规则的颗粒, 颗粒大小不一, 团聚较严重, 导致晶体出现缺陷, 阻碍了能量的传递, 降低辐射跃迁的几率, 发光强度减小。

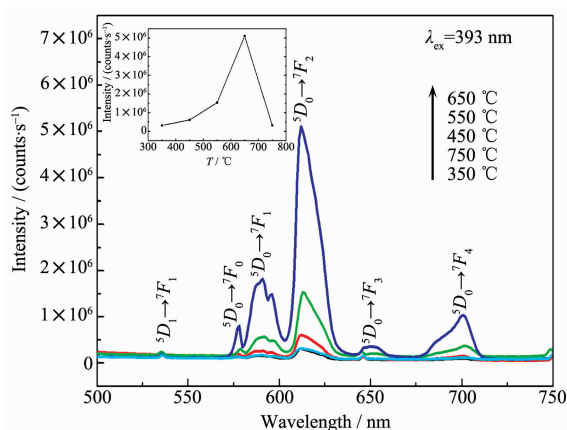


图 8 不同焙烧温度下样品的发射光谱
Fig.8 Emission spectra of the samples calcined at different temperatures

一般的, Eu^{3+} 离子发光的色纯度取决于红色的发射跃迁 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) 和橙色的发射跃迁 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) 的比率, 即用以判断 Eu^{3+} 离子所处的晶格场环境局域对称的敏感参数^[40]。如表 1 所示, R/O 值随着煅烧温度的变化而变化, 说明了 Eu^{3+} 离子所处的晶格场环境局域对称发生了变化, 焙烧过程改变了能够影响发射光谱的 Eu^{3+} 离子局域场, 使得结构重组为更为有序的结构。随着焙烧温度的提高, R/O 值也逐渐提高。当焙烧温度达到 650 °C 时, R/O 值达到 2.80, 证明该温度条件下合成的样品具有很好的色纯度。在紫外灯下可观察到明亮的红色。当焙烧温度达到 750 °C 时, R/O 值明显下降。由 Judd-Ofelt 理论推断, Eu^{3+} 周围晶格场的低对称性会导致 R/O 值的提高^[41]。花状微球包含许多的片层纳米结构, 具有较高的比表面积和表面能, 不但能够为其自组装提供足够的动力能量, 而且导致样品表面高度的无序性, 从而会降低 Eu^{3+} 周围晶格场的对称性。因此, 发光强度的增强取决于分等级结构而不是不规则的纳米颗粒^[24]。

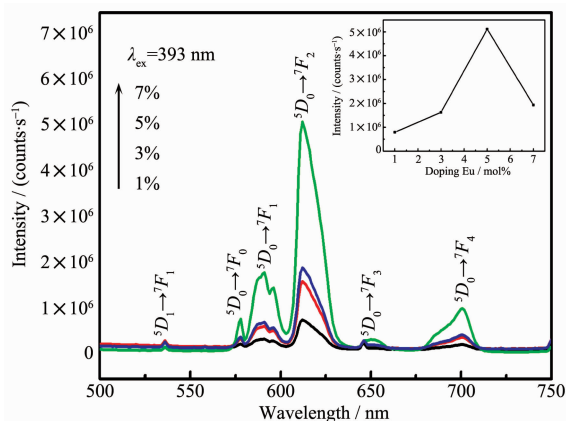
表 1 样品 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁发射相对强度比值Table 1 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ relative emission intensity ratios at different temperatures

Calcined temperature / $^{\circ}\text{C}$	350	450	550	650	750
R/O $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$	1.94	2.29	2.69	2.80	1.80

此外,花状微球具有很强的发光强度很可能是由于其内部几何结构从样品表面对光的散射作用。

2.7 Eu 掺杂量对样品发光性能的影响

除了煅烧温度,还考察了 Eu 掺杂量对 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ 荧光强度的影响。图 9 为不同掺杂浓度 Eu^{3+} (1%~7%) 的 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱图。 Eu^{3+} 的掺杂含量的改变并没有改变样品的发射光谱图的形状及峰的位置,而且最强峰还是位于 612 nm 附近。当 Eu 的掺杂量为 1%~3% 时,可观察到在 591、595、612、653、701 nm 处的发射光谱。相对的,将 Eu 的掺杂量提高到 5% 时,荧光轻度显著增强。但随着 Eu^{3+} 掺杂量的继续增大到 7%,峰强度开始减小,即出现了浓度猝灭现象。内插图为样品的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) 的发射强度与 Eu^{3+} 含量的关系图。之前的 XRD 表征说明 Eu^{3+} 掺杂进入了 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 晶格中,替代了 Mg^{2+} 的位置。当掺杂量较少时, Eu^{3+} 随机分布在晶格中,发光中心浓度在一定范围内增加,发光强度随之增加。当激活剂 Eu^{3+} 的量增大到一定程度时, Eu^{3+} 位置相互靠近,发光中心与发光中心之间的距离达到一定程度,能量以非辐射形式在离子间传递,造成发光强度反而逐渐降低,峰强度减小。

图 9 不同 Eu^{3+} 掺杂含量的样品的发射光谱Fig.9 Emission spectra of the samples with different Eu^{3+} doping concentration

3 结 论

多级结构 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ 花状微球发光材料成功地通过 PVP 辅助共沉淀并通过焙烧制得。花状微球

直径为 2.0~2.5 μm , 并且微球是由厚度为 40~60 nm 的纳米片组装而成的。在紫外光照射下,制得的红色荧光粉材料表现出很强的红色荧光,具有很高的 R/O 值。有望应用在荧光灯、显示系统和光电设备上。

参考文献:

- [1] Mu J S, Zhang L, Zhao M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**:7090-7098
- [2] Hu J S, Zhong L S, Song W G, et al. *J. Adv. Mater.*, **2008**, **20**:2977-2982
- [3] Li C C, Yin X M, Wang T H, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**: 4984-4992
- [4] Chen A M, Li J, Gu P, et al. *Powder Technol.*, **2014**,**267**:54-60
- [5] Yin S Y, Zhang Y Y, Kong J H. *ACS Nano*, **2011**,**5**:3831-3838
- [6] Kim P, Kreder M J, Alvarenga J, et al. *Nano Lett.*, **2013**,**13**: 1793-1799
- [7] Wei X W, Zhou X M, Wu K L, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **13**:1328-1332
- [8] Sarkar S, Pradhan M, Sinha A K, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**(19):8813-8827
- [9] Singh B P, Parchur A K, Ningthoujam R S, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**:4779-4789
- [10] Zeuner M, Hintze F, Schnick W. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**: 336-342
- [11] Qin X P, Zhou G H, Yang H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**, **493**:672-677
- [12] Di W H, Wang X J, Chen B J. *Opt. Mater.*, **2005**,**27**:1386-1390
- [13] Yang J, Quan Z W, Kong D Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**:730-735
- [14] Pao R P. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(1):189-197
- [15] Szczeszak A, Kubasiewicz K, Lis S. *Opt. Mater.*, **2013**,**35**: 1297-1303
- [16] Szczeszak A, Grzyb T, Barszcz B, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**, **52**:4934-4940
- [17] Cai G M, Zheng F, Yi D Q, et al. *J. Lumin.*, **2010**,**130**:910-916
- [18] Yang J, Li C X, Zhang X M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**: 4336-4345

- [19]Jiang X C, Sun L D, Feng W, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2004**,**4**(3):517-520
- [20]Jia G, Zhang C M, Wang C Z, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:579-584
- [21]Dwivedi Y, Rai D K, Rai S B. *Opt. Mater.*, **2010**,**32**:913-919
- [22]WU Yan-Li(吴燕利), XU Xian-Zhu(徐贤柱), WEN Jia(文佳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**:1-6
- [23]Jiang X C, Yan C H, Sun L D, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003**,**175**:245-251
- [24]Jiang X C, Sun L D, Yan C H. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**: 3387-3390
- [25]Diaz A, Keszler D A. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**:2071-2077
- [26]Furetta C, Kitis G, Weng P S, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **1999**,**420**:441-445
- [27]Liu J P, Li Y, Huang X T, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:250-257
- [28]Zhang J, Li Z Q, Zhang B. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**,**98**:195-197
- [29]Tao X Y, Li X D. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(2):505-510
- [30]Xu B S, Li T B, Zhang Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8** (4):1218-1222
- [31]Zhu W C, Zhang Q, Xiang L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8** (8):2938-2944
- [32]Nuansing W, Ninmuang S, Jaremboon W, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2006**,**131**:147-155
- [33]Zhang Z Y, Li X H, Wang C H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:19397-19403
- [34]Maensiri S, Sangmanee M, Wiengmoon A. *Nanoscale Res. Lett.*, **2009**,**4**:221-228
- [35]Li C R, Cui M Y, Sun Q T, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**, **504**:498-502
- [36]LI Shan-Shan(李珊珊), XIA Hai-Ping(夏海平), FU Li(符立), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2014**,**30**(9): 1752-1757
- [37]Bao S P, Chen X Y, Li Z, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**: 2511-2520
- [38]Levin E M, Roth R S, Martin J B. *Am. Mineral.*, **1961**,**46**: 1030-1053
- [39]Zhang L H, Jia G, You H P, et al. *J. Inorg. Chem.*, **2010**,**49**: 3305-3309
- [40]Pang H C, Ning G L, Gong W T, et al. *New J. Chem.*, **2011**, **35**:1449-1452
- [41]Judd B R. *Phys. Rev.*, **1962**,**127**:750-761