

## **Eu<sup>3+</sup>掺杂的LaBO<sub>3</sub>荧光粉制备及发光性能**

侯晓飞 赵婉男 马晶 孙继强 李艳红\*

(沈阳化工大学材料科学与工程, 沈阳 110142)

**摘要:**采用水热法合成前驱体,后经热处理方式制备不同晶相的LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>荧光粉。通过X射线衍射(XRD)、电子扫描电镜(SEM)、红外光谱和荧光光谱对样品的结构、形貌和发光性能进行了研究。并研究了硼酸用量、热处理温度及初始溶液pH等对晶相结构和发光性能的影响。XRD研究结果表明:合成样品具有单斜结构、正交结构及单斜和正交两相混合结构。适当的硼酸用量、较高的热处理温度及较高的初始溶液pH值易于获得正交结构的荧光粉。红外光谱显示:pH值和硼酸用量影响前驱体成分,热处理温度影响晶相的转变。SEM结果显示:LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>荧光粉的晶粒尺寸随着pH值的增加逐渐减小,与XRD计算结果相一致。荧光光谱结果表明:正交结构的LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光粉具有较高的紫外吸收和较为纯正的红色发射强度。

**关键词:** 荧光粉; LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>; 水热法; 热处理; 发光

**中图分类号:** O482.31; TQ133.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-4861(2020)02-0276-07

**DOI:** 10.11862/CJIC.2020.016

## **Synthesis and Luminescence Properties of Eu<sup>3+</sup> doped LaBO<sub>3</sub> Phosphors**

HOU Xiao-Fei ZHAO Wan-Nan MA Jing SUN Ji-Qiang LI Yan-Hong\*

(School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors with different crystal phase were prepared by heat treatment precursor prepared by hydrothermal method. The structure, morphology and luminescence properties of the samples were characterized with X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The effects of boric acid dosage, heat treatment temperature, and initial solution pH of precursor on structure and luminescence properties of the samples were studied. The results of XRD showed that the phosphors with orthogonal structure, monoclinic structure and both phase mixed structure can be obtained. LaBO<sub>3</sub> with pure orthogonal structure can be obtained by heating treatment at 700 °C for precursors synthesized with initial solution pH=8 and molar ratio of rare earth ions to boric acid of 1:3 and 1:4, respectively. It is convenient to obtain phosphors with orthogonal structure at proper boric acid dosage, higher heat treatment temperature and higher initial solution pH value. Infrared spectra showed that the change of initial solution pH and boric acid dosage effected the composition of precursor, and the heat treatment temperature effected the crystal phase transformation. SEM showed that particle size of LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor decreased with the increase of initial solution pH, which were consistent with the results calculated from XRD. The excitation spectra of samples consisted of the broad band in a range of 200~350 nm and another weak narrow lines in a range of 350~450 nm, which were assigned to O<sup>2-</sup>-Eu<sup>3+</sup> charge transfer band and f-f transitions of Eu<sup>3+</sup> ions, respectively. The emission spectra of samples consisted of sharp lines ranging from 500 to 750 nm, which are associated with the transitions from the excited  $^5D_0$ - $^7F_J$  ( $J=1, 2, 3, 4$ ) of Eu<sup>3+</sup> ions. The main emission peak at 615 nm was due to the  $^5D_0$ - $^7F_2$  transitions of Eu<sup>3+</sup>, the peak at 593 nm was attributed to  $^5D_0$ - $^7F_1$  transitions of Eu<sup>3+</sup>. The excitation and

收稿日期:2019-08-03。收修改稿日期:2019-11-08。

辽宁省教育厅科学技术研究项目(No.LJ2019002)资助。

\*通信联系人。E-mail:lyhcm@126.com

emission intensities are related to the structure of the samples. LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> with orthogonal structure has higher ultraviolet absorption and higher emission intensity with pure red light.

**Keywords:** phosphors; LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>; hydrothermal method; heat treatment; luminescence

## 0 引言

稀土正硼酸盐(ReBO<sub>3</sub>)由于结构的多样性、紫外区的良好透明性、光损伤阈值高和热化学稳定性好等特点,作为发光基质材料在照明、显示、防伪材料等重要领域已显示出潜在的应用<sup>[1-4]</sup>。该类材料合成方法、结构和发光性能一直是研究热点。如Lakshmanan等<sup>[5]</sup>研究了LED(发光二极管)用(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>红色发光粉,朱凡等<sup>[6]</sup>研究了GdBO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>发射近红外光过程中的Pr<sup>3+</sup>到Yb<sup>3+</sup>离子的能量传递,Srivastava等<sup>[7]</sup>采用NaBH<sub>4</sub>合成了哑铃状的高色纯度的YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>荧光粉。镧离子(La<sup>3+</sup>)具有满壳层电子结构,适合做发光材料的基质离子。LaBO<sub>3</sub>具有低温正交和高温单斜2种结构<sup>[8-9]</sup>。发光粉的发光性能依赖于基质的结构,特别是Eu<sup>3+</sup>离子掺杂的发光粉。如与单斜结构相比,正交结构中LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>具有较强的来自Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>电偶极跃迁。现有的研究结果显示,发光粉的结构与合成方法及合成条件有一定的依赖关系<sup>[10-11]</sup>。

制备稀土掺杂的硼酸盐荧光粉方法主要有水热法<sup>[12]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[13]</sup>、高温固相法<sup>[14-15]</sup>、沉淀法<sup>[16-17]</sup>等。其中水热法具有反应温度较低,过程易操控,利于形貌较好、颗粒较小的完美晶体的生成,且分布均匀等特点。Zeng等<sup>[18]</sup>采用该方法以H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>为硼源,以聚乙稀吡咯烷酮(PVP)为配位剂,合成了条形LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米晶体发光粉,并对发光粉形貌进行了细致的研究。尹新豪等<sup>[19]</sup>采用水热法以偏硼酸钠为硼源,CH<sub>3</sub>COONa作缓冲剂合成了花球状Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>。我们通过采用水热法合成前驱体,后经热处理方法获得了不同晶相的LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光粉,并研究硼酸用量、热处理温度及pH值对其结构及发光性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

所用原料包括:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%,上海跃龙有色金属有限公司)、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%,上海跃龙有色金属有限公司),分析纯的H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>、NaOH和无水乙醇。实验用水为二次蒸馏水。

首先将La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分别溶于7.2 mol·L<sup>-1</sup>HNO<sub>3</sub>溶液中,配制成0.1 mol·L<sup>-1</sup>稀土硝酸盐溶液。按照n<sub>La<sup>3+</sup></sub>:n<sub>Eu<sup>3+</sup></sub>=0.95:0.05取La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液,搅拌混合均匀。用NaOH调节pH=8。搅拌状态下加入物质的量为稀土离子3倍的H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>固体。pH=8条件下搅拌30 min。将混合溶液移至50 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,混合液占容器体积的80%,密封后置于180 ℃烘箱保温24 h。反应结束后,自然冷却到室温,经过离心,蒸馏水和乙醇洗涤2~3次,在60 ℃烘箱中干燥,得到前驱体。然后将前驱体在700 ℃下热处理2 h,最后即可获得不同结构样品粉末。为了研究合成条件对晶相形成、形貌和发光性能的影响,我们按上述实验步骤,在不同硼酸用量(稀土离子与硼酸的物质的量之比为1:2、1:4和1:6)、不同pH值(6、7、9、10)和不同热处理温度(500、600、650和800 ℃)条件下制备了系列样品。

### 1.2 样品表征

采用TD-3500型X射线衍射仪(Cu K $\alpha$ , $\lambda=0.154\text{06 nm}$ ,管电流25 mA,管电压35 kV, $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$ ,扫描速率为 $9.6\cdot\text{min}^{-1}$ ,步长 $0.04^\circ$ )测定样品的物相结构。采用Nico-letis10傅立叶红外光谱仪表征前驱体和部分烧结后样品的官能团。SU8010型场扫描电镜(工作电压10 kV,放大倍数20 000(2.0  $\mu\text{m}$ ),工作距离8.7 mm)观察样品的形貌。利用Cary Eclipse荧光分光光度计表征样品的发光性能(电压650 V,光源为150 W氘灯)。测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光粉的结构和形貌

图1为pH=8,不同硼酸用量合成的前驱体经700℃制备的LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光粉的XRD图。由图可知,当稀土离子与硼酸物质的量之比为1:2时,制备的LaBO<sub>3</sub>样品以正交结构(PDF No.12-0762)为主,其中含有少量单斜结构(PDF No.73-1149)的LaBO<sub>3</sub>;当两者物质的量之比为1:3和1:4时,制备的样品为单一正交结构的LaBO<sub>3</sub>;当两者物质的量之比为1:6时,制备的样品主要为正交结构的LaBO<sub>3</sub>,其中伴有少量单斜结构LaBO<sub>3</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>杂相(图1中 $\nabla$ )。这说

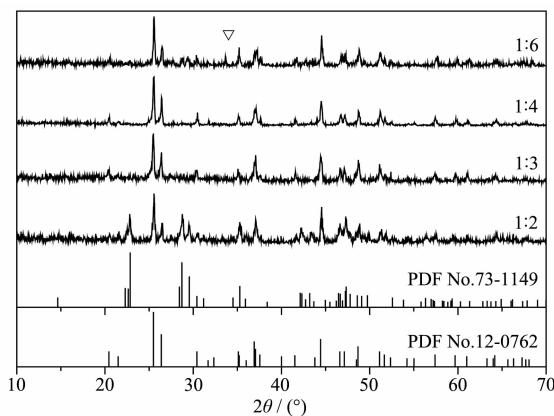


图 1 不同硼酸用量制备  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉的 XRD 图  
Fig.1 XRD patterns of  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  luminescent powders prepared by different amounts of boric acid

明适当的稀土离子与硼酸物质的量之比有利于获得单一正交结构的  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉。

图 2 为 pH=8、稀土离子与硼酸物质的量之比为 1:3 时合成的前驱体, 经不同温度热处理制备的  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉的 XRD 图。由图可知, 当热处理温度为 500 °C 时合成的样品为非晶态; 当热处理温度为 600 °C 时制备的  $\text{LaBO}_3$  样品为单斜结构(PDF No. 73-1149), 但结晶度较低; 当热处理温度为 650 °C 时制备的  $\text{LaBO}_3$  样品主要为单斜结构, 含有少量正交结构的  $\text{LaBO}_3$ ; 当热处理温度为 700 和 800 °C 时制备的  $\text{LaBO}_3$  样品为单一正交相(PDF No.12-0762)。在实验温度变化范围内, 热处理温度对  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉的晶相结构有明显影响, 较高的热处理温度更有利于发光粉单一正交相的形成。

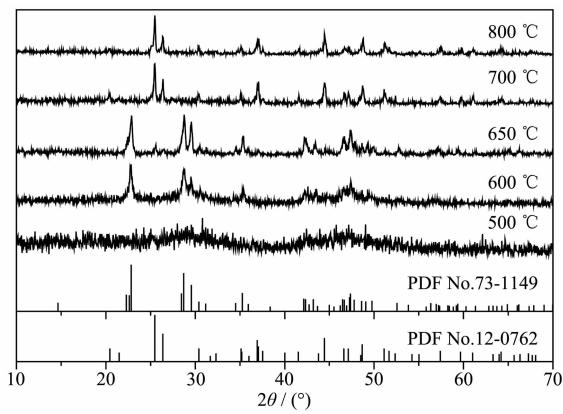


图 2 不同热处理温度下制备  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  luminescent powders prepared at different heat treatment temperatures

图 3 为稀土离子与硼酸物质的量之比为 1:3, 不

同 pH 值条件下合成的前驱体经 700 °C 热处理制备后的  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉的 XRD 图。从图中可以看出, pH=6 时合成的  $\text{LaBO}_3$  样品为单斜结构(PDF No. 73-1149); pH=7 时制备的  $\text{LaBO}_3$  样品主要为单斜结构, 并含有少量正交结构的杂相; 在 pH=8、9 和 10 时制备的样品为单一的正交结构  $\text{LaBO}_3$ (PDF No.12-0762)。另外, 通过 JADE 软件计算 pH 值为 8、9 和 10 时得到样品的晶粒尺寸分别为 58.4、45.4、40.4 nm。可见, 随着 pH 值增大, 晶粒尺寸呈减小趋势。

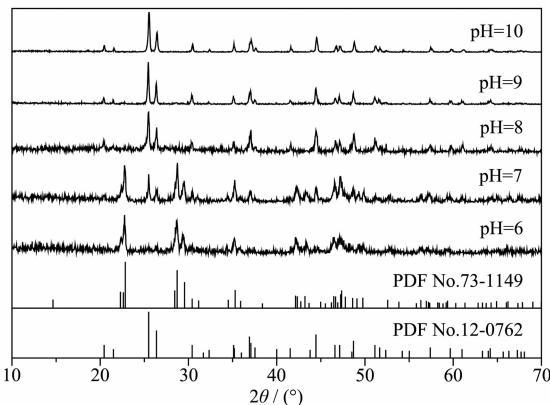
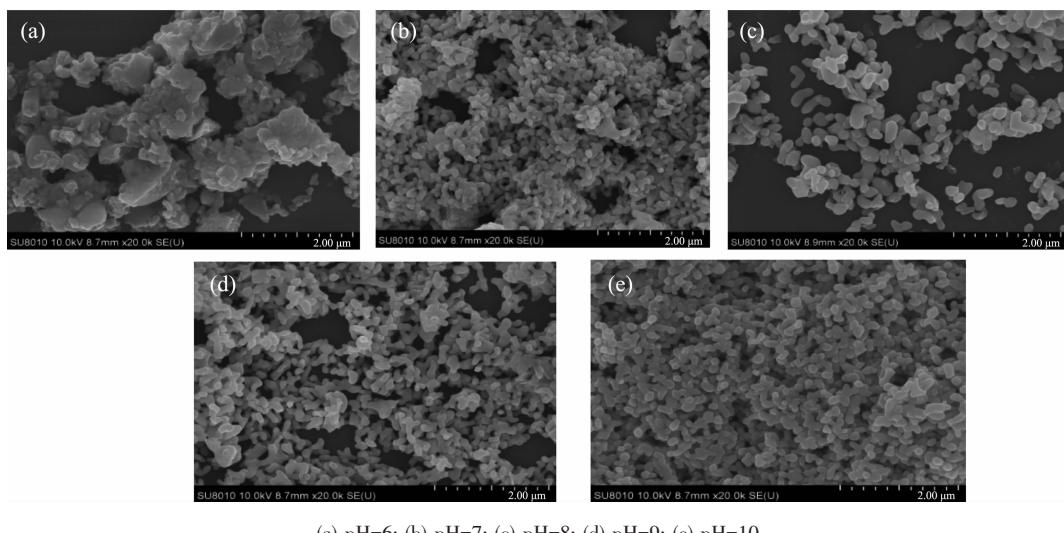


图 3 不同 pH 值条件下制备  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉的 XRD 图  
Fig.3 XRD patterns of  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  luminescent powders prepared with different pH values

图 4 为稀土离子和硼酸物质的量之比为 1:3, 不同 pH 值合成的前驱体经 700 °C 热处理获得的  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉的 SEM 图。从图可看出, pH=6 时制备的单斜相  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉形貌呈现细小颗粒粘结在一起的块状, 周边散落小颗粒形貌。pH=7 时制备的单斜和正交混相的  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉呈紧密粘连的细小颗粒状形貌, 分散性较差。pH=8、9 和 10 时制备的正交相  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉呈颗粒状, 随 pH 值增大, 颗粒逐渐减小, 且逐渐均匀, 这与 JADE 软件计算的规律一致。这是因为当 pH ≥ 7 时, OH<sup>-</sup>浓度增大, 促进  $\text{H}_3\text{BO}_3$  水解, 溶液中将有更多的  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  离子<sup>[20]</sup>, 有利于后期更多的  $\text{LaBO}_3$  小晶核的形成, 从而  $\text{LaBO}_3$  晶体颗粒逐渐变小。pH=6 时制备的  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  发光粉形貌颗粒粘结, 可能与该条件下合成样品的晶相结构及颗粒表面存在少许氢键有关。

## 2.2 红外光谱分析

为了进一步研究前驱体对样品晶相的影响, 我们分别测试经 700 °C 热处理后具有获得单斜、单斜和正交混合、正交相的 3 个前驱体的红外光谱(前驱体合成条件为稀土离子与硼酸物质的量之比为 1:3,



(a) pH=6; (b) pH=7; (c) pH=8; (d) pH=9; (e) pH=10

图4 不同pH值下制备的LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光粉的SEM图Fig.4 SEM images of LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> luminescent powders prepared with different pH values

pH=6、7、8)。从图5中可以看出3个样品在3 420 cm<sup>-1</sup>出现宽的吸收峰和1 635 cm<sup>-1</sup>处吸收峰,分别对应于前驱体中OH<sup>-</sup>和结合水中O-H的伸缩振动峰和弯曲振动峰。1 385 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为BO<sub>3</sub>基团B-O的反对称伸缩振动峰,990 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为BO<sub>4</sub>基团的B-O的反对称伸缩振动峰<sup>[11,21]</sup>。719 cm<sup>-1</sup>处吸收峰为B-O的弯曲振动峰<sup>[22]</sup>。不同之处主要为pH=7和8的前驱体在1 485 cm<sup>-1</sup>处有个弱的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的不对称伸缩振动峰<sup>[23]</sup>。BO<sub>3</sub>基团和BO<sub>4</sub>基团振动吸收峰相对强度有所不同。随着pH值增高,BO<sub>3</sub>基团振动强度相对增强。说明前驱体中BO<sub>3</sub>基团的比例增加。pH值的提高可促进H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>水解,会改变体系中[B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>离子数,进而改变前驱体中BO<sub>4</sub>和BO<sub>3</sub>基团。另外改变硼酸用量,同样可改变体系中[B

(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>离子数。这说明改变pH值和硼酸用量会影响前驱体成分,进而较大影响发光粉的晶相结构。

为了进一步研究前驱体在不同热处理温度对晶相形成的影响。我们测试了pH=8,稀土离子与硼酸物质的量之比为1:3时合成的前驱体经不同温度热处理制备的LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光粉的红外光谱(图6)。从图中可见,5个样品均有位于3 440 cm<sup>-1</sup>处吸收峰,这是由样品吸附水中O-H伸缩振动引起。500 °C样品的红外光谱显示位于1 385 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为BO<sub>3</sub>基团B-O的反对称伸缩振动峰,而1 030 cm<sup>-1</sup>处BO<sub>4</sub>基团的B-O的反对称伸缩振动峰<sup>[11]</sup>,与前驱体(图5,pH=8)相比明显变弱,723 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归属为B-O的弯曲振动峰<sup>[22]</sup>。600 °C热处理获得单斜结构的LaBO<sub>3</sub>的红外光谱中1 256、950 cm<sup>-1</sup>处的

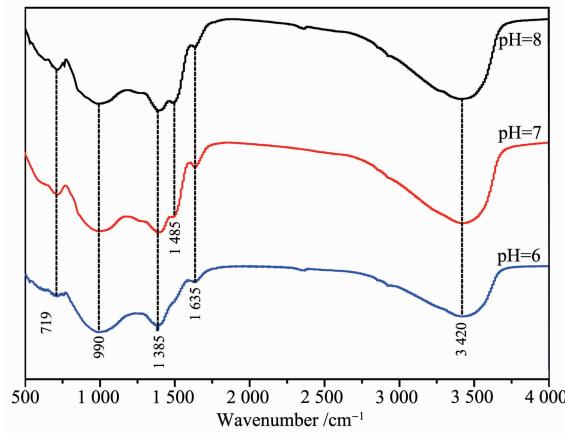
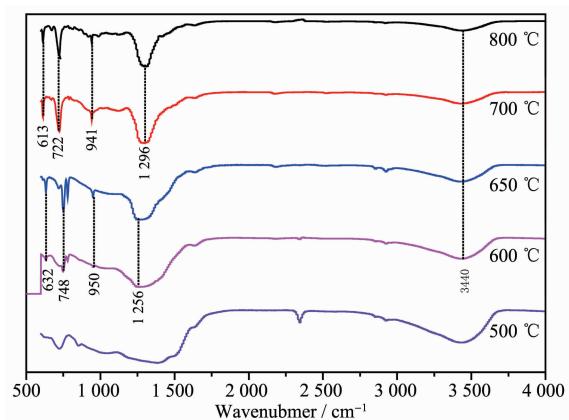


图5 不同pH值合成的前驱体的红外光谱

Fig.5 Infrared spectra of precursors synthesized with different pH values

图6 不同温度合成的LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光粉的红外光谱Fig.6 Infrared spectra of LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> luminescent powders prepared at different temperatures

吸收峰为 $\text{BO}_3$ 基团B-O反对称伸缩振动和对称伸缩振动,748、632 cm<sup>-1</sup>处吸收峰为 $\text{BO}_3$ 基团B-O弯曲振动。而700和800 °C热处理获得的正交结构的 $\text{LaBO}_3$ 的红外光谱中在1 296、941 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为 $\text{BO}_3$ 基团B-O反对称伸缩振动和对称伸缩振动,722、613 cm<sup>-1</sup>处吸收峰为 $\text{BO}_3$ 基团B-O弯曲振动<sup>[22]</sup>。红外光谱显示出 $\text{BO}_3$ 基团的特征,并且表明了不同的热处理温度会使 $\text{LaBO}_3$ 发生相的转变,该结果与文献<sup>[24]</sup>研究结果相一致。

单斜晶相和正交晶相 $\text{LaBO}_3$ 分别属于高温相和低温相。在合成过程中随着温度的升高,样品经历非晶相、单斜相(高温相)-单斜和正交相混合-正交相(低温相),相序从亚高温相到低温相的变化同文献相一致。其可能是由于在较低温度下,前驱体形成纳米晶过程中,低温下易形成较小尺寸晶粒,小尺寸晶粒具有较大的表面能,进而提升了体系化学势而产生了亚稳的高温相<sup>[25]</sup>。

### 2.3 $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉的发光性能

图7为是以615 nm为监控波长,稀土离子和硼酸物质的量之比为1:3,不同pH值下合成的前驱体经700 °C热处理获得的不同结构 $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉的激发光谱。从图中可看出,所有激发光谱形状相似,均是由200~350 nm的宽带和350~450 nm之间若干小激发峰组成,其中200~350 nm的宽带是由 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 之间的电荷迁移所引起的。而350~450 nm之间的若干小激发峰来自于 $\text{Eu}^{3+}$ 较高能级的f-f跃迁<sup>[24]</sup>。激发强度随着pH值的增加而呈现增强的趋势,且pH>7时获得发光粉(正交结构)激发强度明显增强。另外,注意到pH<7时,样品(单斜结构)的激发光谱中宽带激发峰强度低于位于391 nm处的来自

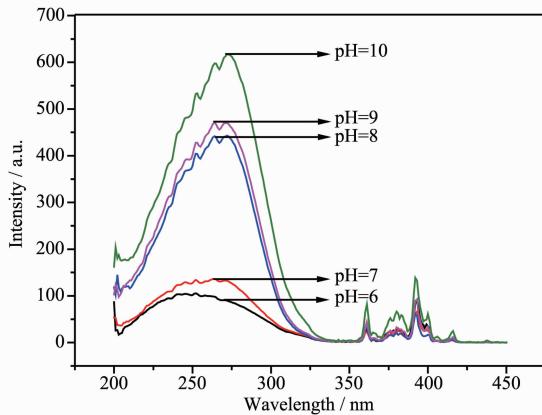


图7 不同pH值合成的 $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉的激发光谱图

Fig.7 Excitation spectra of  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  luminescent powders synthesized with different pH values

于 $\text{Eu}^{3+}$ 较高能级的f-f跃迁强度,说明该条件下合成的单斜结构样品主要依赖于发光中心 $\text{Eu}^{3+}$ 之间的能量传递。

图8是在基质吸收最强峰处(257和270 nm)的激发波长测得的 $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉的发射光谱。从图中可看出, $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发射光谱主要由位于591、615、653、683和702 nm处4组发射峰组成,它们分别归属于 $\text{Eu}^{3+}$ 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F(J=1, 2, 3, 4)$ 的特征发射峰<sup>[26]</sup>。发射峰的位置基本没有改变,这是因为 $\text{Eu}^{3+}$ 的5s和5p轨道对晶场的屏蔽作用,降低了晶场变化对f-f跃迁的影响。从图中可看出,发射强度随着pH值的提高而增强。结合XRD研究结果(图3),具有较高发射强度的3个样品均具有正交结构(图8c~8e),最低发射强度的样品为单斜结构(图8a),混合相样品的发射强度稍比单斜结构的样品高(图8b)。单斜结构和单斜与正交混合结构发光粉位于615 nm处 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的电偶极跃迁与591 nm处 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的磁偶极跃迁强度相近,这说明单斜结构中处在对称中心和偏离对称中心格位的 $\text{Eu}^{3+}$ 离子数目相近;具有正交结构样品,615 nm处 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的电偶极跃迁强度强于591 nm处 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的磁偶极跃迁,这说明正交结构的 $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 中 $\text{Eu}^{3+}$ 在局域环境内占据非对称中心格位的数量较多,提高 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁的几率,且发光强度随着pH值提高而增强。计算所得的晶粒尺寸随pH值的提高而减小,减小的晶粒尺寸没有降低发光强度反而增加,这可能与合成样品缺陷降低有关。另外,我们计算了各样品的色坐标(图9,T<sub>c</sub>为色温)。pH=6、7、8、9、10的色坐标分别为a(0.627 4, 0.371 9)、b(0.634 8, 0.364 4)、c(0.645,

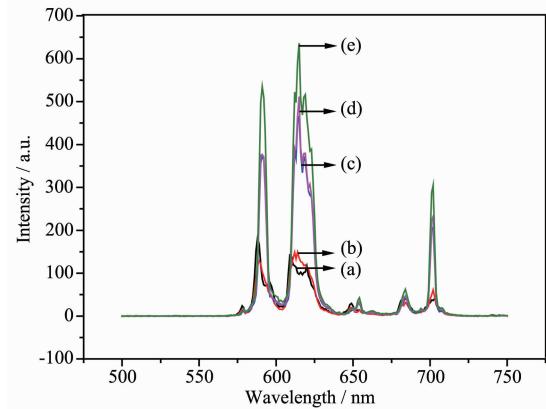


图8 不同pH值合成的 $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉的发射光谱图

Fig.8 Emission spectra of  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  luminescent powders synthesized with different pH values

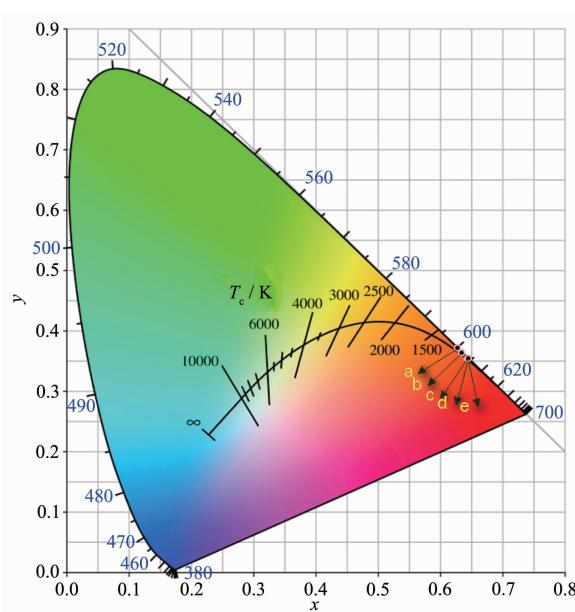
图9 不同pH值合成的LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光粉的色坐标

Fig.9 Color coordinates of LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> luminescent powders synthesized with different pH values

0.355)、d(0.645 1, 0.354 4)和 e(0.644 8, 0.354 7)。可见,正交相 LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光为较纯的正红光发射。

### 3 结 论

采用水热法合成前驱体,后经热处理方式制备了LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>荧光粉。XRD结果表明LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光粉的晶相与硼酸比例、热处理温度、合成前驱体pH值有关。在实验条件下,随着硼酸用量、热处理温度,前驱体pH值的增加,样品的结构由单斜转变为正交结构的LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光粉。红外光谱结果显示,合成条件通过改变前驱体成分对发光粉晶相结构有较大影响,并且进一步证实相转变与温度有关。SEM结果表明,稀土离子与硼酸比物质的量之比为1:3,700 °C热处理获得的LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>荧光粉随着pH值的增加,颗粒逐渐减小,且逐渐均匀。荧光光谱结果表明:单斜结构的发光粉主要依赖于发光中心Eu<sup>3+</sup>之间的能量传递。正交结构发光粉发光强度较强,且615 nm处<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>的电偶极跃迁强度强于591 nm处<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>的磁偶极跃迁,这说明正交结构的LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>中Eu<sup>3+</sup>在局域环境内占据非对称中心格位的数量较多,提高了<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>电偶极跃迁的几率,较高pH值合成的发光粉发射强度增强。计算的色坐标显示,获得的正交相LaBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>发光粉显示较为纯正的红光发射。

### 参考文献:

- [1] NING Hong-Yu(宁宏宇), CHEN Zhi-Yuan(程志远), DONG Chao(董超), et al. *Chinese Journal of Luminescence(发光学报)*, **2018**,*39*(8):1087-1094
- [2] WU Zhan-Chao(吴占超), WANG Shuai(王帅), LIU Jie(刘杰). *New Chemical Materials(化工新型材料)*, **2015**,*43*(13):13-15
- [3] Wang D Y, Chen T M, Cheng B M. *Inorg. Chem.*, **2012**,*51*:2961-2965
- [4] Wei H W, Shao L M, Jiao H, et al. *Opt. Mater.*, **2018**,*75*:442-447
- [5] Lakshmanan A, Bhaskar R S, Thomas P C, et al. *Mater. Lett.*, **2010**,*64*:1809-1812
- [6] ZHU Fan(朱凡), YOU Fang-Tian(由芳田), SHI Qiu-Feng(时秋峰), et al. *Chinese Journal of Luminescence(发光学报)*, **2015**,*36*(7):751-756
- [7] Srivastava S, Mondal A, Sahu N K, et al. *RSC Adv.*, **2015**,*5*:11009-11012
- [8] GAO Rong(高荣), ZHANG Zhi-Jun(张志军), ZHAO Jing-Tai(赵景泰). *J. Chin. Rare Earth Soc.(中国稀土学报)*, **2014**,*32*(4):387-396
- [9] MA Jing(马晶), ZHAO Wan-Nan(赵婉男), LI Yan-Hong(李艳红). *Chinese Journal of Luminescence(发光学报)*, **2018**,*39*(9):1213-1219
- [10] ZHAO Wan-Nan(赵婉男), MA Jing(马晶), ZHANG Zhen-Qian(张振乾), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, **2017**,*45*(4):526-541
- [11] Sari S, Senberber F T, Meral Y, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2017**,*200*:196-203
- [12] Liang P, Liu J W, Liu Z H. *RSC Adv.*, **2016**,*6*:89113-89123
- [13] Grzyb T, Kubasiewicz K, Szczeszak A, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,*44*:4063-4069
- [14] Yi H, Wu L, Wu L W, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**,*55*:6487-6495
- [15] LI Qi-Hua(李其华), LIU Li-Min(刘利民), ZENG Li-Hua(曾立华), et al. *Chinese Journal of Luminescence(发光学报)*, **2006**,*27*(2):183-186
- [16] Rambabu U, Han S D. *RSC Adv.*, **2013**,*3*:1368-1379
- [17] DONG Yan(董岩), JIANG Jian-Qing(蒋建清), XIAO Rui(肖睿), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc.(中国稀土学报)*, **2004**,*22*(4):201-205
- [18] Zeng Y B, Li Z Q, Liang Y F, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,*52*:9590-9596
- [19] YIN Xin-Hao(尹新豪), LI Yun-Hui(李云辉), GAO Ying(高莹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2014**,*30*(9):2064-2074
- [20] GUO Fan(郭范), FU Pei-Zhen(傅佩珍), WANG Jun-Xin(王君欣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2014**,*30*(9):2064-2074

- 俊新), et al. *J. Synth Cryst(人工晶体学报)*, **2000**,**29**(5):16
- [21] LI Lin-Yan(李林艳), LI Bao-Guo(李保国), LIAO Fu-Hui(廖复辉), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报)*, **2005**,**21**(7):769-773
- [22] Jia G, Zhang C M, Wang C Z, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:579-584
- [23] Gadsden J A. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*. London: Butterworth, **1975**.
- [24] Qin C X, Qin L, Chen G Q, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2013**, **15**:1827-1836
- [25] Shmyt'ko I M, Kiryakin I N, Strukova G K. *Phys. Solid State*, **2013**,**55**(7):1468-147
- [26] Cansin B, Okan E, Aysen Y. *Solid State Sci.*, **2012**,**14**:1710-1716