

Eu³⁺掺杂 Ba₃Sr₄B₃O₉F₅ 荧光粉的发光性能和热稳定性

赵文武, 吴培栋, 刘 剑, 郝 斌, 杨雨荷, 赵力德, 马玉蕊, 孙硕鑫, 吕 楷

(唐山学院新材料与化学工程学院, 河北 唐山 063000)

摘 要: 红色荧光粉是提高发光二极管(LED)显色指数、降低色温的重要组分。选择具有红色特征发射的 Eu³⁺作为激活剂离子, 以新型硼酸盐 Ba₃Sr₄B₃O₉F₅ 为荧光粉基质, 通过高温固相反应合成了系列 Ba₃Sr₄B₃O₉F₅:xEu³⁺ 荧光粉。利用 DFT 计算、XRD、SEM、室温及变温荧光光谱、量子效率和荧光寿命, 详细研究了所制备荧光粉的组成结构、微观形貌及其光致发光性能。研究表明, 在 Ba₃Sr₄B₃O₉F₅ 基质中, Eu³⁺掺杂会优先占据 Ba²⁺所在的格点位置; 并且这类荧光粉在 394 nm 激发下可发出明亮的红光(613 nm 主导)。此外, 所合成的 Ba₃Sr₄B₃O₉F₅:0.38Eu³⁺ 荧光粉具有较好的色纯度和热稳定性, 表明其在荧光粉转换型白光 LED 照明和显示领域具有一定的发展潜力。

关键词: 铕离子掺杂; Ba₃Sr₄B₃O₉F₅; 发光性能; 高温固相反应; 热稳定性

中图分类号: O611.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3362-10

网络出版时间: 2025-10-11



近年来, 白光发光二极管(LED)凭借其显著的节能特性、环境友好性、超长使用寿命、灵活的应用场景及精准的调光控制等优势, 在照明领域获得广泛关注并迅速成为主流光源^[1-2]。在众多白光 LED 实现方案中, 荧光粉转换技术因其所得白光 LED 具有突出的光色稳定性、均匀的光谱分布、简便的制备工艺以及较低的生产成本, 已发展成为当前最主流的白光 LED 实现技术^[3-4]。在白光 LED 用荧光粉中, 红色发光材料起着非常重要的作用: 一方面, 可直接与 LED 芯片组合制备白光, 例如, 它能够与由蓝色芯片激发的黄色发光材料配合产生白光, 或者与由近紫外芯片激发的绿色和蓝色发光材料配合产生白光; 另一方面, 可用于补偿 In-GaN LED 蓝色芯片和黄色发光材料所制备白光中缺少的红色。红光荧光粉在众多获取高质量白光 LEDs 的方法中占有不可或缺的地位, 具有提高显色指数、降低相关色温的作用, 为制造健康的照明光源提供了有利条件。目前, 常见的商用红色荧光粉主要包括 Eu²⁺/Eu³⁺掺杂的氮化物, Mn⁴⁺掺杂的氟化物, 以及 Eu³⁺掺杂的硫化物或硫氧化物。然而, 在这些氮化物荧光粉的合成过程中, 往往需要高温高压的苛刻条件;

氟化物荧光粉易潮解; 硫化物或硫氧化物荧光粉毒性风险高, 从而限制了此类发光材料的广泛应用。因此, 开发适用于蓝光或近紫外芯片激发的高效率、高纯度以及高热稳定性的红光荧光粉仍是该领域的研究热点^[5-6]。

稀土(Re)离子激活的荧光粉由于具有高功率效率、高发光亮度、低外加电压和长寿命等优异的荧光特性, 被广泛应用于人们的日常生活中^[7-8]。众所周知, 稀土 Eu³⁺是一种优异的红色发光离子^[9]。该离子的 4f 电子组态在晶体场作用下会形成丰富的亚稳态能级结构, 其特有的 ⁵D₀→⁷F_J(J=1, 2, 3, 4) 电子跃迁可产生主峰位于 610~620 nm 范围内的高纯红光发射。此外, Eu³⁺激活的荧光粉在 395 nm 附近具有特征吸收, 可与近紫外芯片匹配良好。因此, Eu³⁺离子激活的荧光粉常用做白光 LEDs 中的红色组分^[10-11]。

另一方面, 基质的选择对荧光粉的量子效率、热稳定性等也存在着至关重要的作用。常见的荧光粉基质有硼酸盐、磷酸盐、氮化物、氟化物等, 其中硼酸盐材料因其 B—O 基团丰富、合成温度低、全光谱透过范围宽、化学稳定性高等优点被作为优良

收稿日期: 2025-05-01。 修订日期: 2025-05-20。

基金项目: 唐山市基础创新团队(22130218G); 唐山市人才资助项目(C202503019), 河北省科技特派员项目。

第一作者: 赵文武(1984—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 刘 剑(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-05-01. Revised date: 2025-05-20.

First author: ZHAO Wenwu (1984—), female, Ph.D., Professor

E-mail: zww995@163.com

Correspondent author: LIU Jian (1983—), male, Ph.D., Professor

E-mail: sword_liujian@aliyun.com

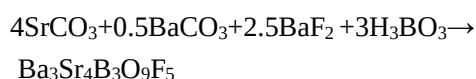
的发光基质而广泛研究^[12-13]。 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 具有六方晶系的非中心对称结构, 空间群为 $P6_3mc$, 在该结构存在着 1 种 Ba^{2+} 和 2 种 Sr^{2+} 非中心对称格点位^[14]。根据 Judd-Ofelt 理论, 当激活剂 Eu^{3+} 掺杂进入基质材料中的非中心对称格点位时, Eu^{3+} 的发射光谱将以电偶极跃迁为主, 即呈现位于 610~620 nm 范围内较好的红光发射^[15]。此外, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 还具有优良的化学稳定性和宽的透光范围, 因此, 有望在 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 基质中掺杂 Eu^{3+} 离子以获得高纯、高效的红光荧光粉。

采用高温固相法合成了 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉, 并对样品的物相结构、形貌和发光特性等进行了系统研究, 采用密度泛函理论(DFT)计算了 Eu^{3+} 掺杂后优先占据的格点位, 并重点探讨了 Eu^{3+} 离子的浓度猝灭机理。所合成的 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 样品具有较好的热稳定性和色纯度, 在白光 LED 上具备潜在的应用价值。

1 实验

1.1 固相合成 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ 粉体

以 SrCO_3 (分析纯, 天津市津科精细化工研究所)、 BaCO_3 (分析纯, 永大化学试剂有限公司)、 BaF_2 (分析纯, 天津市大茂化学试剂厂) 和 H_3BO_3 (分析纯, 天津基准化学试剂有限公司) 为原料, 采用高温固相反应法制备 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 纯相粉体, 具体的化学反应方程式如下:



首先按照化学计量比准确称量 SrCO_3 、 BaCO_3 、 BaF_2 和 H_3BO_3 原料(其中多加 10% 的 H_3BO_3 和 5% 的 BaF_2 以补足高温环境下的挥发), 并将其放入玛瑙研钵中混合研磨, 得到粒度较细的粉末混合物, 使固相反应进行的更加完全; 之后将研磨均匀的粉末放入坩埚, 置于高温箱式电阻炉(KSL-1200X-J, 合肥科晶仪器有限公司)中, 缓慢升温到 400 °C 后保温 2 h 进行初煅烧, 使 H_3BO_3 充分分解并去除其中的水分; 待混合物冷却后继续放入玛瑙研钵中研磨, 然后缓慢升温到 830 °C 并在此温度下煅烧 10 h, 煅烧过程中需取出研磨 3~4 次, 烧结完成后, 将研磨均匀的粉体密封保存, 后续进行性能表征测试。然后, 采用高温固相反应法以上述同样的条件制备掺杂浓度不同的 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.02, 0.06, 0.12, 0.16, 0.24, 0.28, 0.30, 0.32, 0.34, 0.36, 0.38, 0.4, 0.42$; x 为 Eu^{3+} 与 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 的物质的量比) 荧光粉。

1.2 性能表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, 日本理学, SmartLab)对 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 和 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 样品的物相结构和纯度进行分析。测试条件如下: X 光源为 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线(波长 $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描 2θ 范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率为 $10\ (^{\circ})/\text{min}$, 步长为 $0.01\ (^{\circ})$ 。 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 样品的晶体结构图通过 Diamond 软件进行可视化绘制。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 日本电子, JEOL-7900)和能量色散光谱(EDS)测试分析 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 样品的微观形貌和元素分布。利用荧光分光光度计(FP-8500, 日本 Jasco)测量 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉体的激发和发射光谱特性; 通过高性能荧光光谱仪(FLS980, 英国爱丁堡)进一步探究 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 样品的绝对荧光量子产率及其热稳定性。同时, 利用 FLS980 荧光光谱仪测量不同掺杂浓度($x = 0.34, 0.36, 0.38, 0.40$ 和 0.42) $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的荧光衰减曲线。根据实验需求选取适当的滤光片放置在观测光栅入口处以消除激发光源的杂散光。所有测试均在室温进行。

1.3 理论计算

通过密度泛函理论(DFT)模拟计算进一步确定 Eu^{3+} 对 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 晶格中各个格位点的占有趋势。首先, 根据文献[14]所报道的 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 晶体结构数据 cif 文件, 利用 Device Studio 软件进行 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 和 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 化合物结构模型搭建; 之后, 通过 DFT 模拟计算 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 化合物体系的总能量。在计算过程中使用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函的广义梯度近似(GGA)。在 norm-conserving pseudopotential (NCP) 下, 各组成元素的价电子为: $4s^2 4p^6 5s^2$ (Sr)、 $5s^2 5p^6 6s^2$ (Ba)、 $2s^2 2p^1$ (B)、 $2s^2 2p^4$ (O) 和 $2s^2 2p^5$ (F), 同时, 设置截断能为 400 eV, Monkhorst-Pack k 点网格 $3 \times 3 \times 5$, 计算总能量的过程中自洽收敛需达到 $1.0 \times 10^{-5}\ \text{eV/atom}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为所制备 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.06, 0.12, 0.24, 0.30, 0.38, 0.42$) 和 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 粉体的 XRD 谱测试结果。其中, 理论计算得到的 XRD 谱是通过文献[14]中所报道的 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 晶体结构数据 cif 文件模拟得到的。将实验所测得的 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$

和 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5 \cdot x\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 XRD 谱与理论计算的谱进行对比, 可以看出所制备的 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 粉体衍射峰的位置与理论计算所得一一对应, 说明所制备样品确实为六方晶系 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 化合物, 并且位于 22.7° 、 25.04° 、 27.3° 、 28.04° 、 33.9° 处的衍射峰, 分别对应于六方晶系 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 的 $\{021\}$ 、 $\{120\}$ 、 $\{012\}$ 、 $\{121\}$ 和 $\{220\}$ 晶面族。同时, 在 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 粉末的实验 XRD 谱中没有发现额外的峰, 表明形成了单一的 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 相。同时, 所测得 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5 \cdot x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.06, 0.12, 0.24, 0.3, 0.38, 0.42$) 粉体的 XRD 谱与 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 样品的基本一致, 说明 Eu^{3+} 的掺杂并没有对 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 的主晶格结构产生明显的破坏, 所制备 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5 \cdot 0.38\text{Eu}^{3+}$ 粉体仍具有六方晶系结构。此外, 所测得的 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 和 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5 \cdot 0.38\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 XRD 衍射峰尖锐, 半峰宽较小, 说明所制备样品的结晶度较好。

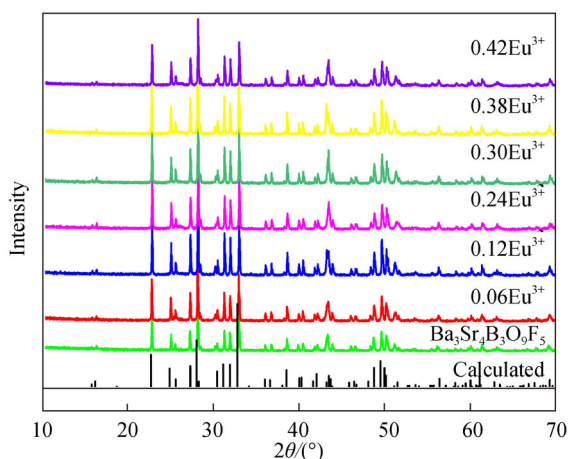


图1 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 和 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5 \cdot x\text{Eu}^{3+}$ 粉体 XRD 谱
Fig. 1 Powder and theoretical XRD comparison patterns of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ and $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5 \cdot x\text{Eu}^{3+}$

2.2 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 晶体结构及发光中心分析

$\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 化合物的晶体结构如图 2 所示。其晶体结构属于六方晶系, 晶格参数为 $a = b = 10.8953(16) \text{ \AA}$, $c = 6.9381(15) \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$, $V = 713.3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ 。 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 可以看成是由相互连接的 BaO_7F 、 $\text{Sr}_1\text{O}_6\text{F}_3$ 、 $\text{Sr}_2\text{O}_6\text{F}_4$ 单元和 BO_3 基团所组成的三维网络结构。 $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ 晶体结构中的 Ba^{2+} 阳离子只有 1 种配位环境, Ba 原子被 7 个 O 原子和 1 个 F 原子包围形成 BaO_7F 基团, 从 c 轴方向上看, 6 个 BaO_7F 基团通过共用 O 形成了 1 个正六边形, 其中 6 个 Ba 原子分别占据正六边形的六个顶点; 但 6 个 Ba 原子并没有在同一平面上, 位

于正六边形 1、3、5 顶点位的 Ba 原子位于上一层, 2、4、6 顶点位的 Ba 原子位于下一层, 并且交替排列沿着 c 轴方向无限延伸。结构中 Sr^{2+} 阳离子有 2 种配位环境, Sr_1 原子被 4 个 O 原子和 3 个 F 原子包围形成 $\text{Sr}_1\text{O}_4\text{F}_3$ 基团, Sr_2 原子被 6 个 O 原子和 4 个 F 原子包围形成 $\text{Sr}_2\text{O}_6\text{F}_4$ 基团, 从 c 轴方向上看, 3 个 Sr_1 原子与 3 个 B 原子通过共用 O 原子形成类圆环结构, Sr_2 的多面体 $\text{Sr}_2\text{O}_6\text{F}_4$ 位于类圆环结构的中心。

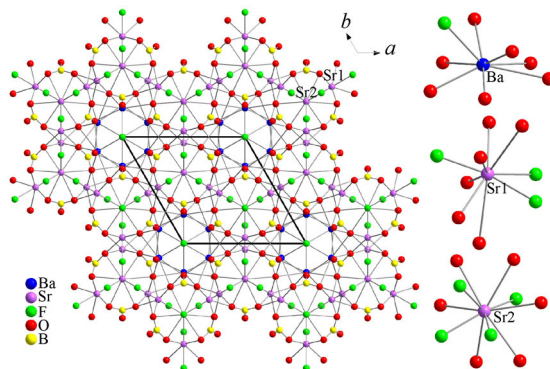


图2 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 化合物的晶体结构图
Fig. 2 Crystal structure diagram of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$

从上述分析中可知, 当 Eu^{3+} 掺杂到 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 晶体结构中时, 有 4 个阳离子位点 (Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 和 B^{3+}) 可以被它们取代。考虑到不同阳离子各自的有效离子半径, 三配位 B^{3+} 半径太小, Eu^{3+} 无法占据, 而 Eu^{3+} 与 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 原子的离子半径接近, 故 Eu^{3+} 进入到晶格中, 易取代 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 原子的晶格位置。由图 2 可见, 在 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 晶格中存在 1 种 Ba^{2+} 和 2 种 Sr^{2+} 位点。

为了进一步确定 Eu^{3+} 在 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 晶格 Ba^{2+} 和 2 种 Sr^{2+} 格位点的占有趋势, 可以通过式(1)计算不同占据格点位条件下的生成能 E_f , 通过生成能的比较确认 Eu^{3+} 在 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 晶格中最容易占据哪种格点位^[16]。

$$E_f = E_d - E_p - \sum n_i u_i \quad (1)$$

式中: E_d 为 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 晶体的总能量, E_p 为 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 晶体的总能量, u_i 为被掺杂 i 原子的化学能, n_i 为被掺杂 i 原子的数量。

在 DFT 计算过程中, 假设在 1 个 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 单元晶胞中, 只有 1 个 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} 被 1 个 Eu^{3+} 取代, 由此可以看出, 同一掺杂原子得到的 E_p 和 $\sum n_i u_i$ 值都是相同的。因此, 可以直接通过计算 E_d 来估算掺杂后化合物生成能 E_f 值的大小。计算出占据不同 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} 格位点的 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 化合物的总能量 E_d 如表 1 所示。结果表明, Eu^{3+} 占据不同

表 1 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 基质中 Eu 占据不同 Ba 或 Sr 格点位后的总能

Table 1 Total energy for different Ba or Sr site occupancies of Eu in $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ host

Position	Eu@Ba	Eu@Sr1	Eu@Sr2
E_d/eV	-27 805	-27 668	-27 668

格点位后所得 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 化合物的总能量 E_d 比较接近, 但是, 当 Eu^{3+} 占据 Ba^{2+} 格点位时, 整个体系具有最低的 E_d 值, 因此, 推测 Eu^{3+} 掺杂进 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 晶格中后, 会优先占据 Ba^{2+} 格点位。考虑在电荷守恒等因素的影响下, 当发生 Eu^{3+} 占据 Ba^{2+} 格点位时, 由于二者价态不一致, 为保持电荷

守恒, 2 个 Eu^{3+} 取代了 3 个 Ba^{2+} , 产生 1 个阳离子空位缺陷。

2.3 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 SEM 及元素分析

所制备 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的形貌特征和元素组成如图 3 所示。由图 3 可见, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 粉体呈不规则的颗粒状结构并且颗粒大小不均匀, 颗粒大小约为 $35\ \mu\text{m}$ 。通过 EDS 光谱测试了 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的元素分布情况, 可以看出 Sr、Ba、B、O、F 和 Eu 均匀分布在 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉颗粒中, 这也说明 Eu^{3+} 确实掺杂进 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 材料中, 并且分布比较均匀。

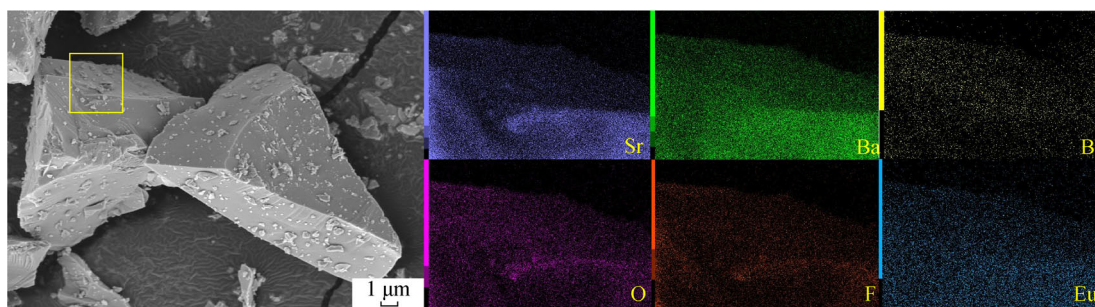
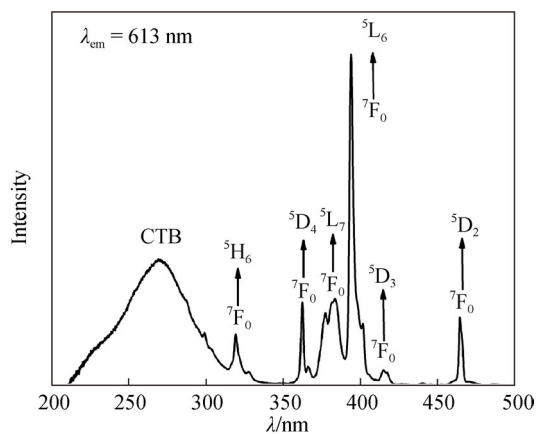


图 3 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 样品的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 3 SEM image and EDS spectra of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$

2.4 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 粉体的发光性能分析

图 4 为 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 粉体在监测波长 $613\ \text{nm}$ 下的激发光谱。由激发光谱可以看出, 所制备荧光粉的激发光谱由 1 个宽带峰和 1 组尖锐的线状峰组成, 其中 $210\sim335\ \text{nm}$ 之间的宽带峰可归属于电荷转移带峰(CTB), 是由 $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移跃迁引起的^[17]。位于 $300\sim500\ \text{nm}$ 的波长内的 1 组尖锐激发峰来自 Eu^{3+} 的 $4f\rightarrow4f$ 能级跃迁, 由左到右



λ_{em} is emission wavelength; λ is wavelength.

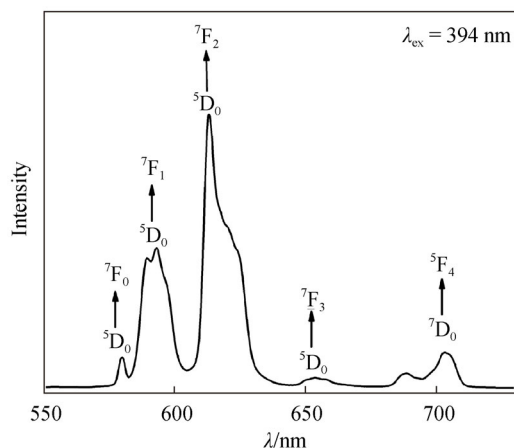
图 4 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 $613\ \text{nm}$ 下的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectrum of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ phosphors

各激发峰的位置为 319 、 362 、 384 、 394 、 $415\ \text{nm}$ 和 $465\ \text{nm}$, 分别对应着 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{H}_6$ 、 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_4$ 、 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{L}_7$ 、 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{L}_6$ 、 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_3$ 、 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_2$ 、 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_3$ 和 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_2$ 的电子跃迁^[18], 其中在 $394\ \text{nm}$ 处的激发峰强度最大。这与现阶段合成白光 LED 所用的近紫外光芯片相匹配。

图 5 为 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 粉体在激发波长 $394\ \text{nm}$ 下的发射光谱。从图 5 可以看出, 从左到右分别在 580.3 、 593.0 、 613.0 、 $653.8\ \text{nm}$ 和 $703.2\ \text{nm}$ 处观察到了 5 组发射峰, 它们分别归属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_0$ 、 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 、 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_3$ 、 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_4$ 特征发射跃迁^[19]。其中, 位于 $613\ \text{nm}$ 处的电偶极跃迁 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 发射峰的强度远远大于位于 $593\ \text{nm}$ 处的磁偶极跃迁 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$ 发射峰强度。一般来说, Eu^{3+} 离子的发光特性随其周围晶格对称性的变化而变化。通过图 5 中红色光与橙红色光发射峰强度的相对比值($R/O = I({}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1)$)计算可知 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 的 R/O 值为 1.97 , 说明 Eu^{3+} 离子掺杂后应占据非反演对称中心格点位。在具有非中心对称结构的 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 基质晶格中, Eu^{3+} 优先取代的 Ba^{2+} 格点位具有非中心对称配位环境, 根据跃迁选择定则, 占据非中心对称格位的 Eu^{3+} 的

发射光谱中将以电偶极跃迁为主,即呈现位于 613 nm 的较好的红光发射。

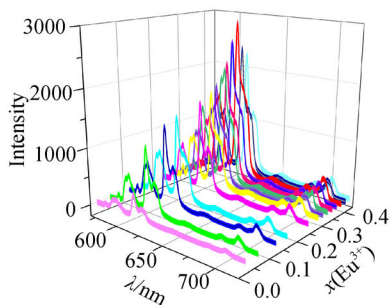


λ_{ex} is excitation wavelength

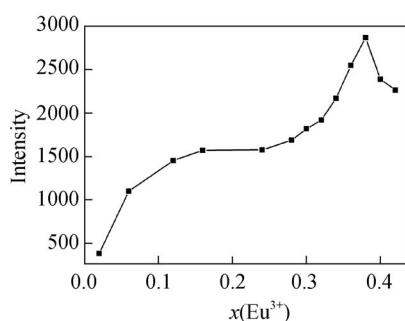
图 5 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 394 nm 下的发射光谱
Fig. 5 Emission spectrum of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ phosphors

如图 6 所示, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色坐标位于 (0.6470, 0.3487), 之后可以根据式(2)计算得到 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色纯度^[21], 其中, (X_d, Y_d) 坐标的数值为 (0.67, 0.33), 是国家电视标准委员会 (NTSC) 规定的标准红色波长坐标; (X_i, Y_i) 为 CIE 图中白光的坐标值 (0.3101, 0.3162)。因此, 根据式(2)计算得到 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色纯度为 93.9%, 优于其他一些已报道 $\text{Na}_3\text{SrB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ (82.18%)^[12]、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (92.8%)^[18] 等荧光材料, 可以看出 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉具有较高的色纯度。

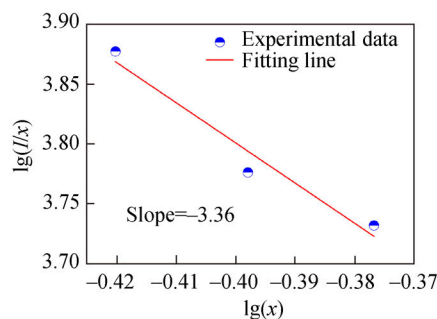
$$\text{Color purity} = \frac{\sqrt{(X - X_i)^2 + (Y - Y_i)^2}}{\sqrt{(X_d - X_i)^2 + (Y_d - Y_i)^2}} \times 100\% \quad (2)$$



(a) Emission spectra of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ phosphors



(b) Fluorescence intensity (613 nm) on the concentration of Eu^{3+}



(c) Dependence of $\lg(I/I_x)$ on $\lg(x)$ for $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ phosphors

图 7 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉荧光强度与 Eu^{3+} 掺杂浓度的关系

Fig. 7 Relationship between the fluorescence intensity and Eu^{3+} doping concentration of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ phosphor

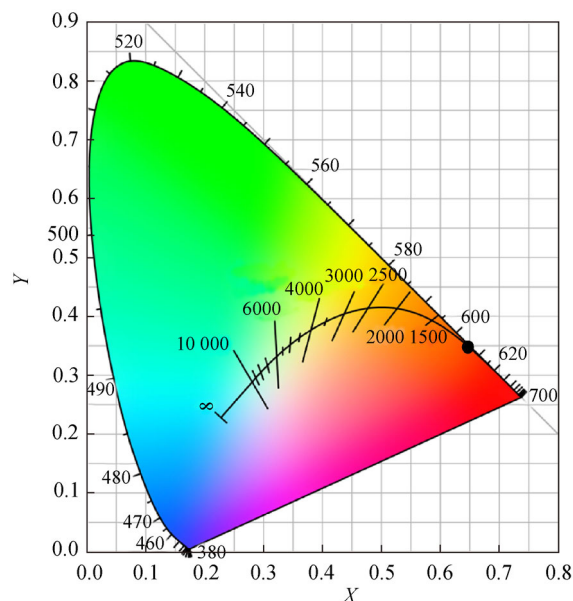


图 6 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 图
Fig. 6 CIE color coordinates of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ phosphor

2.5 浓度猝灭机理分析

图 7a 为 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉在监测波长 394 nm 下激发的发射光谱。从图 7a 可以看出, 所制备 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉发射光谱的峰型及发射峰位置基本没有发生变化。但是, 随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加, 样品的发射峰强度先增大后减小, 当 Eu^{3+} 掺杂量 $x = 0.38$ 时, 荧光强度达到最大值。以发射光谱中 $\lambda = 613 \text{ nm}$ 处的发射峰强度为纵坐标, 以 Eu^{3+} 掺杂量为横坐标进行作图分析, 结果如图 7b 所示。可以看出, 当 Eu^{3+} 掺杂量 $x < 0.38$ 时, 荧光粉的发光强度随着 Eu^{3+} 掺杂量 x 的增加而逐渐增加, 而当 Eu^{3+} 掺杂量 $x > 0.38$ 后, 该荧光粉的发光强度随着 Eu^{3+} 掺杂量 x 的增加而逐渐减小。这是因为当 x 较小时, Eu^{3+} 发光中心自身之间相距较远, 随

着 x 的增加, 发光中心数目增多, 荧光强度逐渐增强; 而当 x 较大时, Eu^{3+} 发光中心自身之间的距离较近, 增加了 Eu^{3+} 自身之间的无辐射跃迁几率, 减小发光强度, 发生浓度猝灭。这种浓度猝灭过程通常是由高掺杂浓度下掺杂 Eu^{3+} 之间的能量转移引起的。为了进一步了解浓度猝灭机理, 根据公式(3)计算了 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉中 Eu^{3+} 离子间能量迁移的临界距离(R_c)^[22]。

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

式中: Z 为晶胞中可被激活离子替换的阳离子晶格位置数; V 为单位晶胞体积; x_c 为发生荧光猝灭的临界掺杂浓度。对于 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 来说, $x_c = 0.38$, $Z = 6$, $V = 713.3(2) \text{ \AA}^3$, 根据上式计算出 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉中 Eu^{3+} 的 R_c 约为 $8.42 \text{ \AA}$ 。根据 Dexter 理论, 引起浓度猝灭的非辐射能量传递过程通常包括多极矩相互作用和交换相互作用。通常情况下, 只有当临界距离 R_c 约为 $5 \text{ \AA}$ 时, 才可能会发生交换相互作用。然而, 通过上述计算可知, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ 样品中 Eu^{3+} 的临界距离 R_c 约为 $8.42 \text{ \AA}$, 远大于 $5 \text{ \AA}$, 因此, 可以得知 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ 样品的浓度猝灭过程中应该是多极矩相互作用发挥着主要作用。

能量传递是稀土离子之间普遍存在的一种现象, 主要是通过离子间的能级匹配来进行能量交换的物理过程。早期报道以及近年来的相关研究证实: 当非辐射能量相互作用是由相同激活离子所引起时, 可以用公式($I/x = K[1 + L(x)^{Q/d}]^{-1}$)来描述 Eu^{3+} 的发光强度 I 与掺杂浓度 x 之间存在的关系, 其中 x 表示激活剂离子浓度, I 表示 Eu^{3+} 掺杂荧光粉所对应的荧光程度; d 为能量传递维数($d=3$), K 和 L 是相同辐照状态下 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 基质的拟合参数。当 $L(x)^{Q/3}$ 的值大于等于 1 时, $I/x = K[1 + L(x)^{Q/3}]^{-1}$ 可等效为^[23]:

$$\lg(I/x) = \lg K - \lg L - (Q/3)\lg x \quad (4)$$

通过式(4), 可以通过线性拟合 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 之间的关系, 进而计算 Q 值来确定非辐射能量转移的类型。一般来讲, 当 $Q = 6, 8, 10$ 时, 分别对应于电偶极-电偶极、电偶极-电四极和电四极-电四极的多极矩相互作用; 当 $Q = 3$ 时, 即为交换相互作用^[24]。根据上述公式, 对 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ 样品的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 进行线性拟合, 结果如图 7c 所示。从图 7c 可以看出, 当 x 大于临界浓度时, $\lg(I/x)$ 对 $\lg x$ 的拟合近似呈线性关系, 斜率为 3.36。由此可以计算出 Q 值为 10.08, 接近于 10。综上分析, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ 样品中 Eu^{3+} 的临界距离 R_c 约为 $8.42 \text{ \AA}$, 并且 Q 值

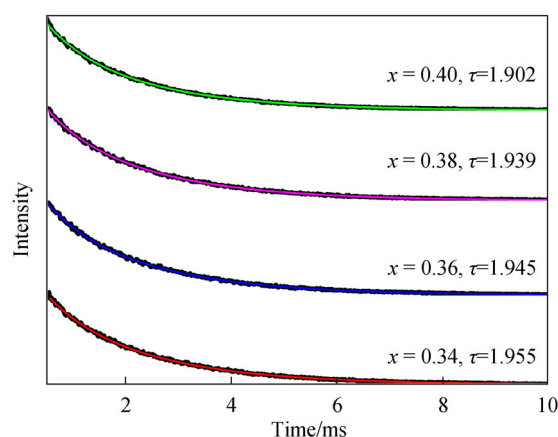
接近于 10, 说明在 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ 样品中引起 Eu^{3+} 浓度猝灭效应的能量传递方式主要为电四极-电四极的多极矩相互作用。

2.6 荧光衰减曲线和量子效率

荧光衰减时间是影响荧光粉发光性能的重要因素之一。测试 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.34, 0.36, 0.38$ 和 0.40) 荧光粉的荧光衰减曲线, 结果如图 8 所示。测试过程中所用激发波长为 394 nm , 监测波长为 613 nm 。 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.34, 0.36, 0.38$ 和 0.40) 荧光粉的荧光衰减曲线均采用双指数函数进行拟合^[25]。

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (5)$$

式中: A_1 和 A_2 是拟合系数; $I(t)$ 为 $t = t$ 时刻的发光强度, I_0 为初始 $t = 0$ 时刻发光强度; t 代表时间; τ_1 和 τ_2 分别代表样品的荧光寿命。之后根据式(6)^[26]进行计算得到 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.34, 0.36, 0.38$ 和 0.40) 荧光粉的荧光寿命 τ 分别为 1.955、1.945、1.939 ms 和 1.902 ms。



τ is lifetime.

图 8 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.34, 0.36, 0.38$ 和 0.40) 荧光粉衰减曲线

Fig. 8 Attenuation curves of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.34, 0.36, 0.38$ and 0.40) phosphors

$$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (6)$$

同时拟合结果也表明, 随着 Eu^{3+} 浓度的增加, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.34, 0.36, 0.38$ 和 0.40) 荧光粉的衰减寿命单调减小。这主要是因为随着 Eu^{3+} 浓度的增加, 缩短了发射中心之间的距离, 从而增加了发射中心之间的非辐射跃迁和相互作用概率, 从而缩短了样品的荧光寿命。

荧光量子效率也是表征荧光粉发射效率的一个重要光学因素。通常, 荧光体的荧光量子效率可用发射光子数(I_{em})与吸收光子数(I_{abs})之比表示。同时,

荧光量子效率也反映了荧光粉的发光效率, 并可利用式(7)来计算^[27]:

$$\text{Fluorescence Quantum Efficiency} = I_{\text{em}} / I_{\text{abs}} = \int L_S / (\int E_R - \int E_S) \quad (7)$$

式中: L_S 和 E_S 分别为样品的发射光谱和激发光谱; E_R 为无样品时空积分球的激发光谱。采用氙灯产生的 394 nm 光激发 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 扫描范围为 350~800 nm, 荧光量子效率的测量结果如图 9 所示。从图 9 可以看出, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 的荧光量子效率为 23.05%。

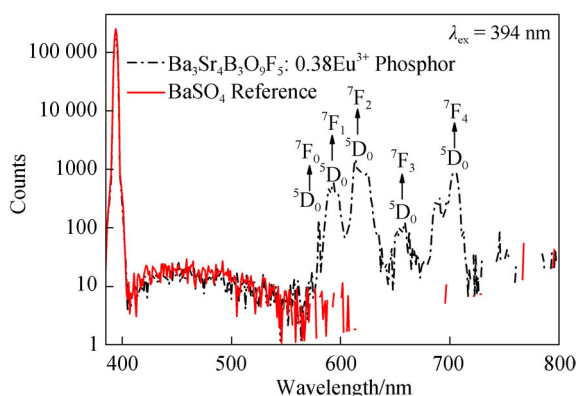


图 9 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 和参比样品 BaSO_4 的激发和发射光谱

Fig. 9 Excitation line of BaSO_4 and the emission spectrum of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ phosphors collected using an integrating sphere

2.7 热稳定性

荧光粉的热稳定性直接决定了白光 LED 器件的流明效率、CRI 值等。由于白光 LED 器件会随工

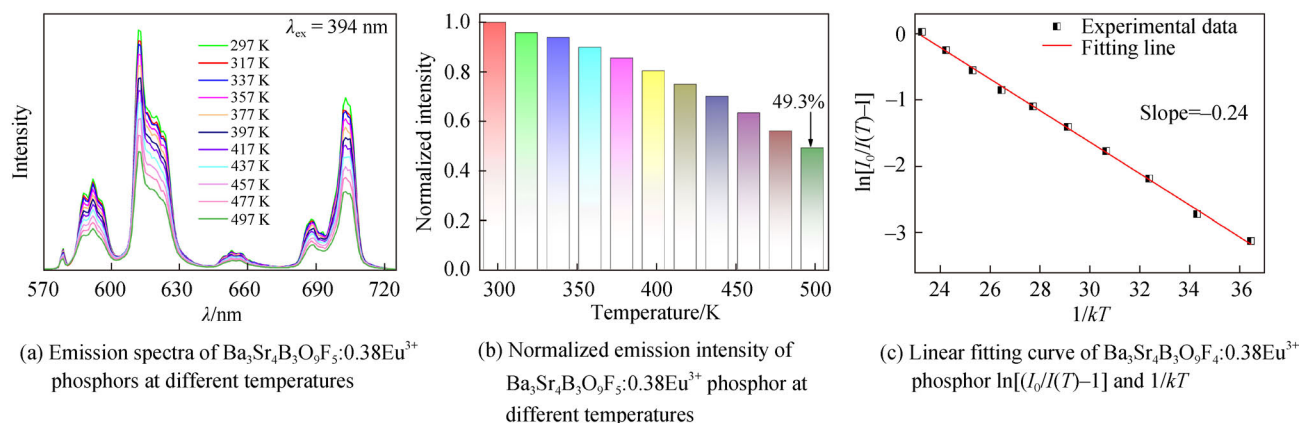
作时间延长而升温, 因此研究荧光粉的热稳定性尤为重要。测试 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 297 ~ 497 K 不同温度下的发光光谱, 如图 10a 所示。从图 10a 可以清楚地看到, 随温度变化的发射光谱的发射峰位置和形状基本保持不变, 但是随温度升高, 由于非辐射跃迁概率的增加, Eu^{3+} 的特征跃迁发射峰强度同比例逐渐降低, 出现热猝灭现象。

为进一步分析荧光粉的热猝灭程度。图 10b 显示了不同温度下 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉归一化发射强度。由图 10b 可见, 在 LED 器件的工作温度下(150 °C), $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射强度都可保持在初始强度的 70% 以上, 且在 497 K 时荧光粉的发射强度仍为 297 K 时的 49.3%, 表现出良好的发光热稳定性。

一般来说, 热猝灭可归因于热激活的非辐射跃迁。此外, 为了更好地理解 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发射强度与温度的关系, 可以用式(8)来估算热猝灭的活化能(E_a)^[28],

$$I(T) = I_0 [1 + c \exp(-E_a/kT)]^{-1} \quad (8)$$

式中: $I(T)$ 为不同温度 T 下 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 的发射强度; I_0 为 297 K 下 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的初始发射强度; c 为常数; k 为玻尔兹曼常数 $8.629 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ 。 $\ln[(I_0/I(T)-1)]$ 与 $1/kT$ 的线性拟合线如图 10c 所示。从图 10c 可知, $\ln[(I_0/I(T)-1)]$ 与 $1/kT$ 呈线性关系, 由曲线斜率可知, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉热猝灭活化能 E_a 值约为 0.24 eV, 优于其他一些已报道 $\text{NaGd}_{0.95}\text{MgWO}_6:0.05\text{Eu}^{3+}$ ($E_a = 0.2279 \text{ eV}$)^[29]、 $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:0.7\text{Eu}^{3+}$ ($E_a = 0.23 \text{ eV}$)^[30] 等发光材料, 表现出较好的热稳定性。



Note: I_0 is the fluorescence intensity of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ phosphor at 298K; I is the fluorescence intensity of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ phosphor at T ; T is the specified temperature; k is Boltzmann constant.

图 10 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的荧光强度与温度的关系

Fig. 10 Relationship between temperature and the fluorescence intensity of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ phosphor

综上分析可知, 所合成的 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉具有较高的色纯度和较好的热稳定性, 在白光 LED 照明和显示中具有一定的应用潜力, 为后续进一步的性能优化、器件研发奠定了一定的基础。

3 结论

采用传统的高温固相法合成了 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ 系列红色荧光粉。 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉具有六方晶系的非中心对称结构, 在 394 nm 激发下, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ 样品主要发射位于 613 nm 处的红色光, 且 Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度为 $x = 0.38$ 。通过 DFT 理论计算和 R/O 比值证明在 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 基质中, Eu^{3+} 掺杂会优先占据 Ba^{2+} 所在的格点位置, 并且周围环境表现出高的非中心对称性。通过对荧光粉发光的浓度猝灭曲线分析, 判断 Eu^{3+} 在 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ 基质中的能量传递过程主要是通过电四极-电四极的多极矩相互作用方式来完成。 $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色纯度为 93.9%, 并且在 LED 器件的工作温度下, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的积分发射强度都可保持在初始强度的 70% 以上。综上所述, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉是白光 LED 领域的一种具有应用前景的红色荧光材料。

参考文献:

- [1] 张文娜, 黎仲寅, 马纪涛, 等. Bi^{3+} 、 Eu^{3+} 共掺杂 La_4GeO_8 荧光粉的制备及可调发光[J]. 发光学报, 2024, 45(3): 450–457.
ZHANG Wenna, LI Zhongyin, MA Jitao, et al. Chin J Lumin, 2024, 45(3): 450–457.
- [2] RAKOV N, MATIAS F, MACIEL G S. UV LED-pumped Er^{3+} -doped YOF ceramic powder: Optical thermometry based on the green fluorescence[J]. J Lumin, 2025, 281: 121198.
- [3] WU Q S, LI Y Y, WANG Y J, et al. A novel narrow-band blue-emitting phosphor of Bi^{3+} -activated $\text{Sr}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ based on a highly symmetrical crystal structure used for WLEDs and FEDs[J]. Chem Eng J, 2020, 401: 126130.
- [4] HUAN V D, VAN QUANG N, THI HANH N, et al. Dual green and red emitting Mn-doped MgAl_2O_4 phosphors for WLED and plant growth LED applications[J]. J Alloys Compd, 2025, 1027: 180621.
- [5] ZHANG C F, FENG X Y, ZHAO W Y. Effect of nano- SiO_2 on performances of $\text{KBaYSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{3+}$ red phosphor for NUV-pumped LEDs[J]. Inorg Chem Commun, 2023, 150: 110536.
- [6] 赵兵, 茹晶晶, 郭飞云, 等. 共取代策略增强 $\text{NaLaCaTeO}_6: \text{Eu}^{3+}$ 的发光性能及在白光发光二极管中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(2): 257–266.
ZHAO Bing, RU Jingjing, GUO Feiyun, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(2): 257–266.
- [7] MEDVEDEV V A, MAMONOVA D V, KOLESNIKOV I E, et al. Synthesis and luminescence properties of $\text{YVO}_4: \text{Nd}^{3+}$, Er^{3+} and Tm^{3+} nanoparticles[J]. Inorg Chem Commun, 2020, 118: 107990.
- [8] MADKHALI O, KAYNAR Ü H, ALAJLANI Y, et al. Structural and temperature dependence luminescence characteristics of RE (RE= Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} and Tb^{3+}) in the new gadolinium aluminate borate phosphor[J]. Ceram Int, 2023, 49(12): 19982–19995.
- [9] VAZQUEZ-FLORES N, SALAS-JUÁREZ C J, LÓPEZ-ESQUIVEL R I, et al. Thermally stimulated luminescence of $\text{BaZrO}_3: \text{Eu}^{3+}$ nanopowders for dosimetric applications[J]. Opt Mater, 2024, 147: 114740.
- [10] YOUNG P, YONG J, KYOUNG Y. Development of reddish orange-emitting $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{3+}$ phosphors for latent fingerprint detection and anti-counterfeit security ink[J]. Mater Res Bull, 2024, 175: 112756.
- [11] DIVYA J, SHIVARAMU N J, PURCELL W, et al. Multifunction applications of $\text{Bi}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ nanophosphor for red light emission and photocatalytic activity[J]. Appl Surf Sci, 2019, 497: 143748.
- [12] GAIKWAD A, PARAUHA Y R, DABRE K V, et al. Synthesis and luminescence properties of $\text{Na}_3\text{SrB}_5\text{O}_{10}: \text{Eu}^{3+}$ glass samples for solid-state lighting application[J]. Chem Phys Impact, 2025, 10: 100815.
- [13] 侯晓飞, 赵婉男, 马晶, 等. Eu^{3+} 掺杂的 LaBO_3 荧光粉制备及发光性能[J]. 无机化学学报, 2020, 36(2): 276–282.
HOU Xiaofei, ZHAO Wannan, MA Jing, et al. Chin J Inorg Chem, 2020, 36(2): 276–282.
- [14] ZHANG G C, LIU Z L, ZHANG J X, et al. Crystal growth, structure, and properties of a non-centrosymmetric fluoride borate, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ [J]. Cryst Growth Des, 2009, 9(7): 3137–3141.
- [15] 李桂芳, 杨倩, 卫云鸽, 复合钙钛矿型 $\text{NaLaMgWO}_6: \text{Eu}^{3+}$ 红色荧光材料的制备及发光性能研究[J]. 无机化学学报, 2017, 32(9): 936–942.
LI G F, YANG Q, WEI Y G. Synthesis and photoluminescence properties of double perovskite $\text{NaLaMgWO}_6: \text{Eu}^{3+}$ red phosphors[J]. Chinese J Inorg Chem, 2017, 32(9): 936–942.
- [16] WEI Y, HAN X X, SONG E H, et al. Photoluminescence and phosphorescence of Mn^{2+} ion activated green phosphor $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4: \text{Mn}^{2+}$ synthesized by self-reduction[J]. Mater Res Bull, 2019, 113: 90–96.
- [17] LIU D Y, ZHAO R, WANG C, et al. High thermal stability and quantum efficiency of $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{2+}$ phosphors for full-spectrum WLEDs[J]. Mater Today Phys, 2024, 40: 101325.
- [18] ZHENG J J, SHEN H L, LI Y F, et al. A novel red-emitting $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}: \text{Eu}^{3+}$ down-shifting phosphor with a wide excitation band for multiple applications[J]. J Alloys Compd, 2024, 1003: 175566.
- [19] CHAITHRA C K, RADHA KRUSHNA B R, GOWRI M M, et al. Luminous thermal stability and versatile applications of red emitting $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9: \text{Eu}^{3+}$ phosphor in W-LEDs, forensic science and security technologies[J]. J Lumin, 2025, 282: 121220.
- [20] HUO Z Y, CHEN C, CHU D R, et al. Systematic synthesis of lanthanide phosphate nanocrystals[J]. Chem, 2007, 13(27): 7708–7714.
- [21] PARAUHA Y R, DHOBLE S J. Color-tunable luminescence, energy transfer behavior and $I-V$ characteristics of Dy^{3+} , Eu^{3+} Co-doped $\text{La}(\text{PO}_4)$ phosphors for WLEDs and solar applications[J]. New J Chem, 2022, 46(13): 6230–6243.
- [22] TRAN M T, TU N, QUANG N V, et al. Excellent thermal stability and high quantum efficiency orange-red-emitting $\text{AlPO}_4: \text{Eu}^{3+}$ phosphors for WLED application[J]. J Alloys Compd, 2021, 853: 156941.
- [23] DEVI P, SEHRAWAT P, DALAL H, et al. Crystal phase refinement and optical features of highly efficient green light radiating $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7: \text{Er}^{3+}$ nanophosphors for emerging solid-state lighting applications[J]. J

- Fluoresc, 2024, 34(3): 1241–1252.
- [24] SUO H, GUO C F, WANG W B, et al. Mechanism and stability of spectrally pure green up-conversion emission in Yb(3+)/Ho(3+) Co-doped Ba₅Gd₈Zn₄O₂₁ phosphors[J]. Dalton Trans, 2016, 45(6): 2629–2636.
- [25] 邝宇航, 朱英泽, 夏志国, 氧化物红色荧光粉 Sr₃Ga₄O₉:Eu²⁺中 Eu²⁺ 的格位工程调控机制[J], 硅酸盐学报, 2024, 52(11): 3482–3490.
- KUANG Y. H, ZHU Y Z, XIA Z G, Site occupation engineering regulation of Eu²⁺ in oxide-based red phosphor Sr₃Ga₄O₉:Eu²⁺[J], J Chin Ceram Soc, 2024, 52(11): 3482–3490.
- [26] THI THU K, TU N, QUANG TRUNG D, et al. Harnessing the brilliance of Cr³⁺ doped LaAlO₃–Al₂O₃ phosphors with exceptional responsiveness to far-red phytochrome for plant growth LEDs[J]. Ceram Int, 2024, 50(15): 27064–27079.
- [27] KODAIRA C A, BRITO H F, MALTA O L, et al. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method[J]. J Lumin, 2003, 101(1–2): 11–21.
- [28] ZHANG J, SI J Y, LI G H, et al. The local symmetry of trivalent europium ion activated Li₄Ca₂B₈O₁₆ red-emitting phosphors with high color purity and excellent thermal stability[J]. J Alloys Compd, 2022, 927: 167045.
- [29] WU Z D, AI S H, CHEN H, et al. Sol-gel synthesized double perovskite Na(1-x)Gd(0.95+x/3)MgWO₆: 5% Eu³⁺ (0≤x≤0.5) phosphors with incommensurately modulated structure: Microstructures and luminescence properties[J]. Opt Laser Technol, 2022, 150: 107947.
- [30] YU Z, LIU Y G, YANG C G, et al. A prime red phosphor Ca₃Gd(AlO)₃(BO₃)₄: Eu³⁺ with high color purity for low color temperature pc-WLEDs[J]. Optik, 2024, 314: 171981.

Luminescence Properties and Thermal Stability of Eu³⁺ Doped Ba₃Sr₄B₃O₉F₅ Phosphor

ZHAO Wenwu, WU Peidong, LIU Jian, HAO Bin, YANG Yuhe, ZHAO Lide, MA Yurui, SUN Shuoxin, LYU Kai
(School of New Materials and Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, Hebei, China)

Extended Abstract:

Introduction Among the various approaches to realize white light-emitting diodes (WLEDs), phosphor-converted white LEDs (pc-WLEDs) have become the predominant technology owing to their superior color stability, uniform spectral distribution, straight forward fabrication process, and cost-effectiveness. Among the phosphors utilized in WLEDs, red phosphors play an indispensable role in numerous methods for obtaining high-quality white LEDs. They contribute to enhancing the color rendering index and lowering the correlated color temperature, thereby facilitating the development of healthier lighting sources. Therefore, the development of highly efficient red phosphors suitable for blue or near-ultraviolet excitation continues to be a research focus in this field. The 4f electron configuration of Eu³⁺ gives rise to a rich variety of metastable energy levels under the influence of the crystal field. The distinctive ⁵D₀→⁷F_J (J=1, 2, 3, 4) electronic transitions result in high-purity red light emission with the main peak positioned between 610 nm and 620 nm, rendering Eu³⁺ an exceptional red-emitting ion. Borate materials have attracted extensive research interest as promising luminescent hosts owing to their advantages, including low synthesis temperatures, broad ultraviolet-visible transparency ranges, and high luminescence efficiencies. Ba₃Sr₄B₃O₉F₅ exhibits a non-centrosymmetric structure belonging to the hexagonal crystal system with space group P6₃mc. This structure features one non-centrosymmetric Ba²⁺ site and two distinct non-centrosymmetric Sr²⁺ sites. Doping Eu³⁺ into the Ba₃Sr₄B₃O₉F₅ matrix is expected to yield highly efficient red-emitting phosphors. In this study, a series of Ba₃Sr₄B₃O₉F₅:xEu³⁺ red-emitting phosphors were successfully synthesized. Systematic investigations were carried out on their phase structures, morphologies, luminescence properties, and thermal stabilities. Density functional theory (DFT) calculations were performed to determine the preferred lattice sites occupied by Eu³⁺ after doping. Additionally, the concentration quenching mechanism of Eu³⁺ was thoroughly analyzed.

Methods Ba₃Sr₄B₃O₉F₅:xEu³⁺ (0 ≤ x ≤ 0.42) fluorescent ceramics were synthesized in vacuum via high-temperature solid-state reaction. High purity SrCO₃、BaCO₃、BaF₂、H₃BO₃ and Eu₂O₃ powders were used as starting materials. These materials were weighed in stoichiometric ratios, and ground to obtain a powder mixture of finer granularity. The powder mixture was placed into the crucible, and heated at 400 °C for 2 h. After being cooled down to room temperature, the resulting item was grounded manually and transferred in sequence to another furnace to be annealed at 830 °C for 10 h in air to produce the final product.

Results and discussion Based on DFT calculations, it was found that when Eu³⁺ occupied the Ba²⁺ lattice sites in the Ba₃Sr₄B₃O₉F₅ crystal, the total energy E_d of the doping system reached its minimum value. Therefore, it is reasonable to speculate that upon doping into the Ba₃Sr₄B₃O₉F₅ lattice, Eu³⁺ preferentially occupy the Ba²⁺ lattice sites. The excitation spectrum of Ba₃Sr₄B₃O₉F₅:0.38Eu³⁺ powder comprises a broad band peak and a set of sharp line-shaped peaks. The broad band peak in the range of 210–335 nm can be ascribed to the charge-transfer band (CTB) peak, which arises from the energy transfer between O₂[−] and Eu³⁺. A series of sharp excitation peaks within the wavelength range of 300–500 nm originate from the 4f–4f transitions of Eu³⁺, with the strongest peak located at 394 nm. This is well-matched with the near-ultraviolet (NUV) chips currently employed in WLEDs. The emission spectrum of Ba₃Sr₄B₃O₉F₅:0.38Eu³⁺ powder exhibits five distinct emission peaks located at 580.3, 593, 613, 653.8 nm, and 703.2 nm, which are attributed to the characteristic transitions of Eu³⁺ from the ⁵D₀ excited state to the ⁷F₀, ⁷F₁, ⁷F₂, ⁷F₃, and ⁷F₄ ground states, respectively. Among these, the intensity of the electric dipole transition (⁵D₀→⁷F₂) emission peak at 613 nm is significantly higher than that of the magnetic dipole transition (⁵D₀→⁷F₁) emission peak at 593 nm. The Eu³⁺ ions are situated at the non-centrosymmetric lattice sites

within the matrix crystal structure, predominantly exhibiting allowed electric dipole transitions from $^5\text{D}_0$ to $^7\text{F}_2$. The emission peaks are primarily centered around 613 nm, corresponding to red luminescence.

When the doping concentration of Eu^{3+} (denoted as x) is below 0.38, the luminescence intensity of the phosphor exhibits a gradual increase with rising concentrations of Eu^{3+} . Conversely, when x exceeds 0.38, there is a progressive decline in luminescence intensity as the doping concentration continues to rise. The fluorescence intensity reaches its maximum when the Eu^{3+} doping concentration $x = 0.38$. This concentration quenching phenomenon is attributed to the quadrupole-quadrupole interactions between the doped Eu^{3+} ions at high doping concentrations. Thermal stability is a key factor in evaluating luminescent materials. At the operating temperature of LED devices (150 $^{\circ}\text{C}$), the integrated emission intensity of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ phosphor remains above 70% of its initial value. Moreover, at 497 K, the emission intensity is retained at 49.3% of that at 297 K, indicating excellent luminescence thermal stability.

Conclusions A series of red phosphors $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ were successfully synthesized using the traditional high-temperature solid-state reaction method. The $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ phosphor exhibits a non-centrosymmetric hexagonal crystal structure. Under 394 nm excitation, the $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ sample predominantly emits red luminescence centered at 613 nm. The optimal doping concentration of Eu^{3+} ions is determined to be 0.38. Through DFT theory calculations and R/O ratio analysis, it is proved that Eu^{3+} ions will preferentially occupy the Ba^{2+} lattice positions in the $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$ matrix and the surrounding environment exhibits high non-centrosymmetry. The main mechanism of nonradiative energy transfer in $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ phosphor is quadrupole-quadrupole interaction, which also explains the exchange interaction is the main mechanism of the concentration quenching process. The color purity of the $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:x\text{Eu}^{3+}$ phosphor reaches 93.9%, and under the operating temperature of LED devices, the integral emission intensity of $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ remains above 70% of initial value at 297 K. In summary, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5:0.38\text{Eu}^{3+}$ phosphor can serve as a promising red-emitting fluorescent material for application in white LED technology.

Keywords Eu^{3+} doping; $\text{Ba}_3\text{Sr}_4\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_5$; luminescence performance; high-temperature solid-phase reaction; thermal stability