

文章编号: 1005-0523(2008)04-0080-05

# $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Eu 或 Tb) 荧光体的制备与发光性能

张鲁宁 李志华

(山东师范大学 化学化工与材料科学学院, 山东 济南 250014)

摘要: 采用高温固相合成技术、溶胶-凝胶法、助熔剂法制备了  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu 或 Tb) 荧光体, 确定了固相反应制备该荧光体适宜的组分比例, 分别测试、解释了  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Tb}^{3+}$  激发光谱和发射光谱, 比较了不同方法制备的荧光体的发光效率, 并对产生的差异进行分析和讨论, 助熔剂法得到的荧光体发光效率最高。

关键词:  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu 或 Tb); 高温固相合成; 溶胶-凝胶法; 助熔剂

中图分类号: O614.33; O612.6; O613.8+1

文献标识码: A

自20世纪60年代稀土氧化物实现高纯化以来, 稀土发光领域相继出现重大技术突破, 彩色电视荧光粉、三基色灯用荧光粉、医用影像荧光粉等的开发、生产和应用得到了突飞猛进的发展, 多种基质、多种稀土离子激活的荧光粉被相继研发出来。目前应用最多的是铝酸盐体系和磷酸盐体系的荧光粉, 如铝酸盐体系的  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ; 磷酸盐体系的  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$  等, 上述荧光材料已经被广泛应用在照明、显示及其它特殊功能的设备中<sup>[1,2]</sup>。近年来在无汞荧光灯和PDP真空紫外发光显示器等新技术的推动下, 稀土硼酸盐系列的荧光粉又成为研究开发的热点之一。稀土硼酸盐系列荧光材料种类繁多、原料价格低廉、合成工艺简单, 有广泛的应用前景<sup>[3-8]</sup>。按其常见的基质可分为<sup>[9-18]</sup>: 稀土金属硼酸盐, 碱土金属硼酸盐, 碱土金属和稀土金属复合硼酸盐, 稀土金属复合硼酸盐和稀土金属复合硼磷酸盐等基质。

以稀土碱金属的硼酸盐复合物为基质的荧光体尚不多见, 最近的研究发现, 这类荧光体也具有比较优异的性能, 比如  $\text{Na}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu 或

Tb)<sup>[7]</sup>、 $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu 或 Tb)<sup>[8]</sup> 等。稀土掺杂的硼酸盐系列荧光体一般采用固相合成的方法加以制备, 然而在合成时由于硼的挥发等原因, 常导致合成的荧光体不纯净, 直接影响了荧光体的发光效率。众所周知, 荧光体的颗粒尺寸、结晶度及形貌等与制备方法密切相关, 而这些参数与荧光体的发光效率有重要的关系<sup>[19-21]</sup>。当前制备各类商用荧光粉的方法主要有高温固相反应、溶胶-凝胶法、助熔剂法、燃烧法、电弧法、喷雾热解法、微波辅助加热法等<sup>[1,2]</sup>。不同的实验方法对荧光粉的颗粒结晶度、形貌有明显的影响, 高温固相法虽生产工艺简单, 但反应温度一般较高, 对实验设备要求较高, 由于需要经历数小时高温下晶体缓慢生长过程, 产物晶粒大, 密度高, 硬度大, 荧光粉实际使用时, 还要经过球磨工艺再加工; 溶胶-凝胶法是具有广阔应用前景的软化学合成方法, 在形成溶胶和凝胶过程中, 各成分可以均匀分散, 并形成一定的网格, 烧结时间短, 荧光粉颗粒不易发生团聚现象, 生成的颗粒均匀, 颗粒半径小, 是许多亚微米和纳米级发光材料的重要制备手段; 助熔剂法也是各种荧光体重要制备方法, 助熔剂的加入, 可以降低合成温度, 高温下促进离子的

收稿日期: 2008-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50702031)

作者简介: 张鲁宁(1977-), 男, 山东泰安人, 山东师范大学在读研究生, 研究方向为稀土荧光材料。

均匀扩散, 弥补晶格缺陷, 得到表面平滑的荧光颗粒, 提高荧光性能. 本论文以  $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$  和  $\text{Na}_3\text{La}_{8.1}\text{Tb}_{0.9}\text{B}_8\text{O}_{27}$  荧光体为例, 研究了高温固相反应、溶胶-凝胶法和 NaCl 助熔剂法等不同实验方法荧光体发光性质的差异, 研究了产物形貌对荧光体发光性质的影响, 并对相应原因进行了分析和讨论.

## 1 实验部分

### 1.1 所用试剂

碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  A. R. 国药集团化学试剂有限公司)、硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  A. R. 国药集团化学试剂有限公司)、硝酸 ( $\text{HNO}_3$  A. R. 国药集团化学试剂有限公司)、氯化钠 ( $\text{NaCl}$  A. R. 国药集团化学试剂有限公司)、氧化镧 ( $\text{La}_2\text{O}_3$  99.99% 国药集团化学试剂有限公司)、氧化铕 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  99.99% 国药集团化学试剂有限公司)、氧化铽 ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$  99.99% 国药集团化学试剂有限公司)、柠檬酸三铵 ( $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$  A. R. 国药集团化学试剂有限公司)

### 1.2 实验步骤

#### (1) 高温固相合成 (SS)

将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  或  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  按一定比例称量, 研磨, 置于马弗炉  $500^\circ\text{C}$  预烧 5 h, 取出后再研磨, 于  $850^\circ\text{C}$  烧结 24 h 得白色固体, 研磨后用去离子水洗涤 2-3 次后待测.

#### (2) 溶胶-凝胶法 (Sol-Gel)

将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  或  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  按  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  或  $\text{Tb}$ ) 的化学计量比称量, 混合溶解在 1:1 的硝酸中, 然后加  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH 至 5-7, 再加去离子水至 150 ml. 然后加一定量的柠檬酸三铵, 搅拌 60 min 得到溶胶. 将溶胶置于干燥箱中  $80^\circ\text{C}$  放置 3 天得干胶. 将干胶研细,  $700^\circ\text{C}$  下烧结 2-3 h 得白色粉末.

#### (3) NaCl 助熔剂实验 (SS-NaCl)

按  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  或  $\text{Tb}$ ) 化学计量比称量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  或  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , 再称一定质量的 NaCl, 混合后在研钵中研磨,  $500^\circ\text{C}$  下在马弗炉中预烧 5 h, 研磨后, 于  $750^\circ\text{C}$  下烧结 10 h 得白色固体, 研磨后用去离子水洗涤 2-3 次后待测.

### 1.3 产物表征

XRD 表征采用德国布鲁克 D8-Advanced 型 X 射线粉末衍射仪 (CuK $\alpha$  射线  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , 管电压

40 kV, 管电流 40 mA) 扫描角度  $10^\circ - 70^\circ$ , 扫描速度为  $0.02^\circ/\text{s}$ . 荧光光谱测定采用 EDINBERGH 公司 FLS920 全功能稳态/瞬态荧光光谱仪. 用 JSM6301F 扫描电镜分析样品形貌. 所有样品在相同条件下测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验过程分析

#### (1) SS 法

高温固相实验在  $850^\circ\text{C}$  下进行 24 h 后得到表 1 的产物 (A 组). XRD 表明 (样品 A1) 产物为  $\text{LaBO}_3$  (JCPDS: 12-0762). 主要因为高温下  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的分解和挥发, 造成原料中 Na 和 B 元素的损失较大. 为补偿 Na 和 B 元素的挥发, 实验中反应温度和  $\text{La}_2\text{O}_3$  的量不变,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分别过量 5%、10%、15%;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  分别过量 2.5%、5%、10%; A<sub>2</sub> 实验结果仍为  $\text{LaBO}_3$ ; A<sub>3</sub>, A<sub>5</sub> 成功合成目标产物  $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ ; A<sub>4</sub>, A<sub>6</sub>, A<sub>7</sub> 产物为  $\text{LaBO}_3$  和  $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$  的混合物 (图 1). 实验表明  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  过量 10% - 15%,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  过量 2.5% - 5% 的合成条件最为合适, 即合成  $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$  荧光体的最佳物质的量配比为  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{La}_2\text{O}_3$  (含  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ):  $\text{H}_3\text{BO}_3 = (3.3 - 3.45):9:(16.4 - 16.8)$ .

表 1 A 组实验设计

A 组	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	实验结果
实验 A1	化学计量比	化学计量比	$\text{LaBO}_3$
实验 A2	过量 5%	过量 2.5%	$\text{LaBO}_3$
实验 A3	过量 10%	过量 2.5%	$\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$
实验 A4	过量 5%	过量 5%	$\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ $\text{LaBO}_3$
实验 A5	过量 10%	过量 5%	$\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$
实验 A6	过量 15%	过量 5%	$\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ $\text{LaBO}_3$
实验 A7	过量 15%	过量 10%	$\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ $\text{LaBO}_3$

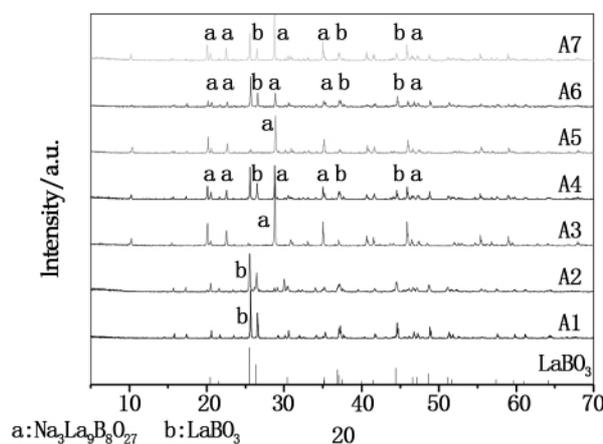


图 1 A 组实验 XRD 图

从荧光体的扫描电镜照片(图2(A))看出SS法得到的荧光体颗粒有团聚,颗粒的形状不规则,边

缘粗糙,尺寸约10 μm左右,XRD图中该组荧光体的衍射峰高,证明荧光体的结晶度较高。

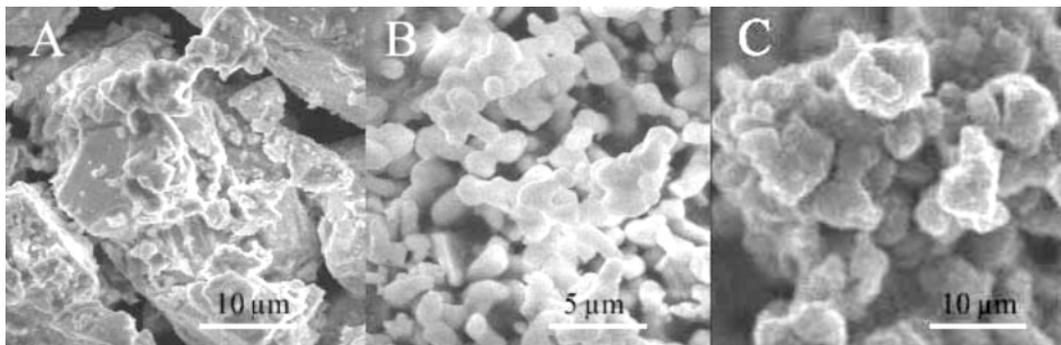


图2  $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 的扫描电镜

### (2) Sol-Gel法

Sol-Gel法的合成温度一般较低,烧结反应时间短,有利于减少原料组分的挥发。荧光体的扫描电镜照片(图2(B))中可以看出,得到颗粒的粘结程度下降,颗粒的尺度约为1-2 μm,颗粒细小,形成松散的絮状形貌。

### (3) NaCl助熔剂法(SS-NaCl)

研究表明,在荧光体中掺入助熔剂可以改善颗粒形貌<sup>[22-24]</sup>,影响荧光体的发光性能。选择熔点较低、对产物发光性能无害的碱金属或碱土金属卤化物、硼酸等添加在反应物中,助熔剂在高温下熔融,有利于离子间的扩散,产物的晶化。NaCl是实验中常用的助熔剂,本实验也以NaCl为助熔剂,研究 $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 荧光体发光性质的影响,加原料质量10%的NaCl,750℃烧结10小时已出现 $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 。图2(C)为 $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 荧光体的扫描电镜照片,颗粒平均尺寸约5 μm,略有团聚,表面光滑,且颗粒的分散性较好。

图3为以上3种方法制备的 $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 荧光体的XRD,如图所示,SS法合成的产物,衍射强度高,说明产物晶粒结晶度高,高的反应温度导致颗粒较大;Sol-Gel法合成的 $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}$ ,衍射强度低,是因为该法合成的产物晶粒小,结晶度低。采用Sol-Gel法合成时,有机物的分解阻止了烧结时荧光体颗粒的团聚,且反应温度低、时间短,限制了颗粒的生长。助熔剂法制备的荧光体XRD衍射峰强度与高温固相反应相当,说明产物的结晶度也较高。

$\text{Na}_3\text{La}_{8.1}\text{Tb}_{0.9}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 荧光体的制备方法和表征手段同 $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 。

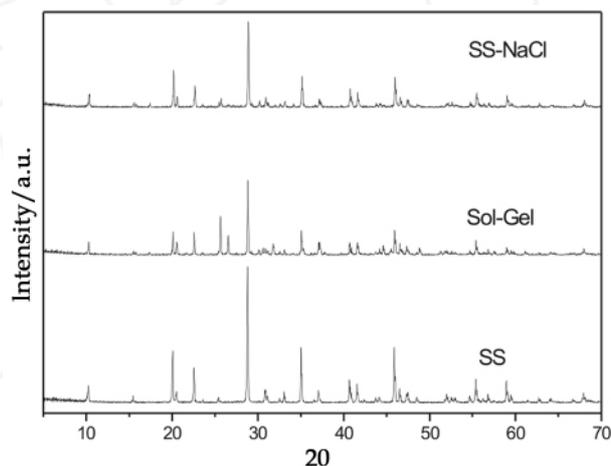


图3  $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 的XRD图

## 2.2 发光性能分析

### (1) 光谱分析

图4(A)是 $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 激发和发射光谱。激发光谱在220-300 nm之间有一个宽而强的激发带,主要来源于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移带吸收<sup>[25,26]</sup>。 $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 在254 nm辐射激发下,发射主峰位于613 nm附近,是 $\text{Eu}^{3+}$ 离子的 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ 的跃迁发射,该发射峰是 $\text{Eu}^{3+}$ 离子的特征发射峰<sup>[27]</sup>。位于579、584和590、649、690 nm的发射分别是 $\text{Eu}^{3+}$ 离子的 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ 、 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$ 、 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$ 的跃迁发射。图4(B)为 $\text{Na}_3\text{La}_{8.1}\text{Tb}_{0.9}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 的激发和发射光谱,在230-300 nm之间有个宽而强的激发带为 $\text{Tb}^{3+}$ 离子的 $4\text{f}^8 \rightarrow 4\text{f}^75\text{d}^1$ 电荷跃迁。发射光谱中, $\text{Na}_3\text{La}_{8.1}\text{Tb}_{0.9}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 在257 nm的辐射下产生 $\text{Tb}^{3+}$ 的特征发射,位于543、585、620 nm的发射带分别是 $\text{Tb}^{3+}$ 离子的 $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$ 、 $^7\text{F}_4$ 、 $^7\text{F}_3$ 跃迁发射,其中以 $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$ 跃迁发射强度最大,为常见的 $\text{Tb}^{3+}$ 绿光发射。

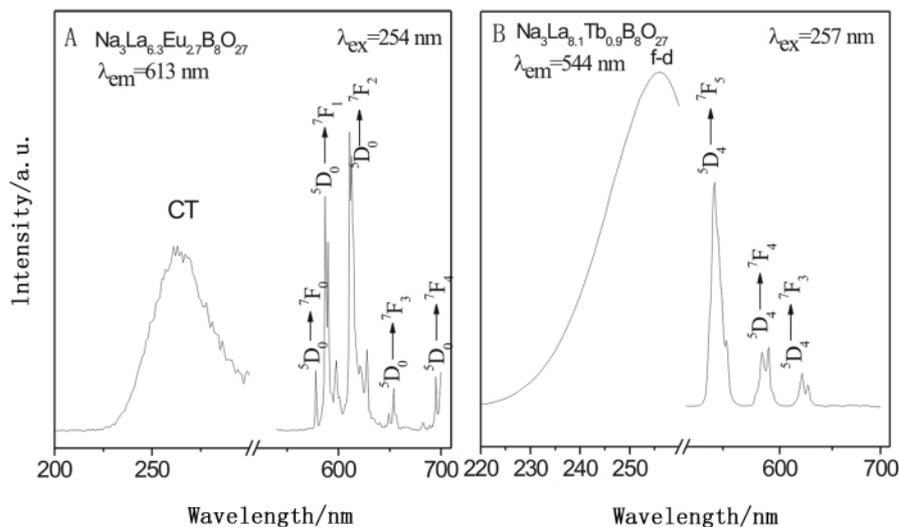


图4  $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$  和  $\text{Na}_3\text{La}_{8.1}\text{Tb}_{0.9}\text{B}_8\text{O}_{27}$  的激发和发射光谱

### (2) 颗粒形貌和结晶度对荧光性能的影响

3种方法制备的  $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$  和  $\text{Na}_3\text{La}_{8.1}\text{Tb}_{0.9}\text{B}_8\text{O}_{27}$  荧光体的发射光谱分别如图5(A,B)所示,SS-NaCl法合成的荧光强度最高,SS法合成的次之,Sol-Gel法产物的荧光强度最低。一般认为,颗粒的结晶度、大小、表面的平滑程度对荧光体的荧光性能有重要影响。SS-NaCl法制备的荧光体结晶度高,颗粒表面光滑,降低因表面粗糙引起的发光淬灭现象。其次,由XRD可知,NaCl的引入并没有杂相出现,Na<sup>+</sup>进入晶格影响了Eu<sup>3+</sup>的配位环境,使

Eu<sup>3+</sup>周围晶格的不对称程度加大了,<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub>的电偶极跃迁的几率增大,荧光体的发光亮度提高。溶胶-凝胶法制备的荧光体颗粒小,团聚少,结晶度因反应温度降低而减小,导致荧光效率的降低。SS法得到的荧光体颗粒晶体的结晶度最高,颗粒尺寸大对激发光的散射小,吸收更多,但颗粒内部晶界和缺陷增多,且表面的粗糙程度也最大,所以发光性能弱于SS-NaCl法,强于Sol-Gel法。如图5(B)所示, $\text{Na}_3\text{La}_{8.1}\text{Tb}_{0.9}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 发光强度变化与 $\text{Na}_3\text{La}_{6.3}\text{Eu}_{2.7}\text{B}_8\text{O}_{27}$ 相同,原因同上。

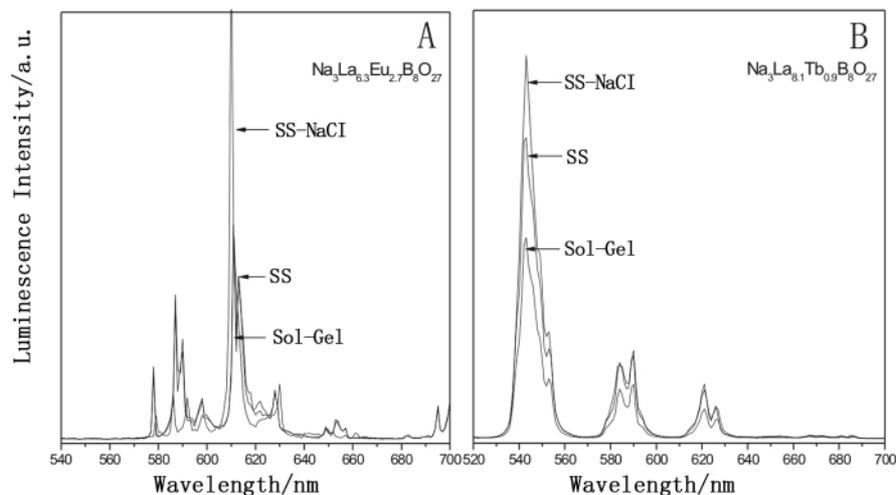


图5  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Tb}^{3+}$  的发射光谱

## 3 结论

采用高温固相合成技术,对合成  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  或  $\text{Tb}$ ) 荧光体合成的原料配比进行了

研究,确定了固相反应制备该荧光体的适宜的组分比例。利用XRD、扫描电镜、荧光光谱仪分别研究了高温固相合成、溶胶-凝胶法、NaCl助熔剂法3种方法制备的荧光体的形貌、结晶度、发光效率之间的关系。助溶剂法制备的荧光体具有最大发光效率,

Sol - Gel 法制备的荧光体颗粒最小, 发光效率最低.

### 参考文献:

- [1] 徐叙瑗, 苏勉曾. 发光学与发光材料 [M]. 北京: 化学工业出版社 2004.
- [2] 李建宇. 稀土发光材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社 2003.
- [3] R. S. Chen, J. G. Huang, L. Lu, Y. Xu. Study of the new boron - rich calcium rare earth borate  $\text{CaLnB}_7\text{O}_{13}$  [J]. Mater. Res. Bull. 1988, 23(12): 1 699 - 1 704.
- [4] Y. H. Wang, T. Endo, E. Q. Xie, D. Y. He, B. Liu. Luminescence properties of  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ : Eu in ultraviolet and vacuum ultraviolet regions [J]. Microelectron. J., 2004, 35(4): 357 - 361.
- [5] Y. Zhang, Y. D. Li. Photo - luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ion - doped  $\text{Ca}_4\text{REO}(\text{BO}_3)_3$  (RE = La, Y, Gd) [J]. J. Lumin 2005, 113: 45 - 49.
- [6] T. N. Khamganova, V. K. Trunov, B. F. Dzhurinski. Luminescence of  $\text{Ca}_4\text{Sm}_2(\text{BO}_3)_4$  [J]. Russ. J. Inorg. Chem., 1991, 36: 484 - 486.
- [7] Z. H. Li, J. H. Zeng, G. C. Zhang, Y. D. Li. A new promising phosphor  $\text{Na}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$ : Ln (Ln = Eu, Tb) [J]. J. Solid State Chem. 2005, 178(12): 3 624 - 3 630.
- [8] X. Y. Bai, G. C. Zhang, P. Z. Fu. Photoluminescence properties of a novel phosphor  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$ :  $\text{RE}^{3+}$  (RE = Eu, Tb) [J]. J. Solid State Chem. 2007, 180(5): 1 792 - 1 795.
- [9] P. Z. Wu, S. Qiang, Z. J. Yu. The valence change from  $\text{RE}^{3+}$  to  $\text{RE}^{2+}$  (RE = Eu, Sm, Yb) in  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ : RE prepared in air and the spectral properties of  $\text{RE}^{2+}$  [J]. J. Alloy Comps., 1993, 198(1-2): 51 - 53.
- [10] Z. Q. Huang, P. Z. Wu, S. Qiang. The luminescent properties of  $\text{Sm}^{2+}$  in strontium tetraborates ( $\text{SrB}_4\text{O}_7$ :  $\text{Sm}^{2+}$ ) [J]. J. Phys. Chem. Solid 1999, 60(4): 515 - 518.
- [11] J. R. Peterson, W. Xu, S. Dai. Optical properties of divalent thulium in crystalline strontium tetraborate [J]. Chem. Mater 1995, 7(9): 1 686 - 1 689.
- [12] Z. Q. Huang, P. Z. Wu, S. Qiang. Luminescent properties of  $\text{Sm}^{2+}$  in barium octaborates ( $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$ :  $\text{Sm}^{2+}$ ) [J]. J. Lumin 1999, 82(3): 241 - 249.
- [13] 舒万良, 郝灵芝, 周忠诚. 稀土硼酸盐荧光粉开发研究进展 [J]. 稀土 2002, 23(6): 76 - 79.
- [14] G. Wang, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, B. Henderson. Novel laser gain media based on  $\text{Cr}^{3+}$  - doped mixed borates  $\text{RX}(\text{BO})_3$  [J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 67: 3 906 - 3 910.
- [15] G. Wang, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, B. Henderson. The growth and optical assessment of  $\text{Cr}^{3+}$  - doped  $\text{RX}(\text{BO}_3)_4$  crystals with R = Y, Gd; X = Al, Sc [J]. J. Cryst. Growth, 1996, 163(3): 272 - 275.
- [16] G. Wang, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, B. Henderson. Crystal growth and optical properties of  $\text{Ti}^{3+}$ :  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  and  $\text{Ti}^{3+}$ :  $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [J]. J. Cryst. Growth, 1997, 181(1-2): 48 - 54.
- [17] J. P. Meyn, T. Jenson, G. Huber. Spectroscopic properties and efficient diode - pumped laser operation of neodymium - doped lanthanum scandium borate [J]. IEEE J. Quantum Electron 1994, 30: 913.
- [18] X. F. Long, Z. B. Lin, Z. S. Hu, G. F. Wang, T. P. J. Hua. Optical study of  $\text{Cr}^{3+}$  - doped  $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal [J]. J. Alloy Comps 2002, 347(1-2): 52.
- [19] Ravi. P. Rao. Preparation and characterization of fine - grain yttrium - based phosphors by Sol - Gel process [J]. J. Electrochem Soc., 1996, 143: 189.
- [20] S. Erdie, R. Roy, et al. Yttrium oxide:  $\text{Eu}^{3+}$  red phosphor by self - propagating high temperature synthesis [J]. Mater. Res. Bull. 1996, 31(8): 1 013 - 1 020.
- [21] Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggogo, K. Okuyama.  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : Eu phosphor particles with sphericity, submicron size and non - aggregation characteristics [J]. J. Phys. Chem. Solid 1999, 60(3): 379 - 384.
- [22] O. A. Lopez, J. Mekitrick, L. E. Shea. Fluorescence properties of polycrystalline  $\text{Tm}^{3+}$  - activated  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  -  $\text{Li}^+$  co - activated  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  in the visible and near IR ranges [J]. J. Lumin 1997, 71(1): 1 - 11.
- [23] L. D. Sun, C. S. Liao, X. L. Wang, C. H. Yan. Luminescent properties of  $\text{Li}^+$  doped nanosized  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Eu [J]. J. Solid State Commun 2001, 119: 393 - 396.
- [24] Y. S. Lin, R. S. Liu. Chemical substitution effects of  $\text{Tb}^{3+}$  in YAG: Ce phosphors and enhancement of their emission intensity using flux combination [J]. J. Lumin 2007: 580 - 582.
- [25] W. L. Xu, W. Y. Jia, J. Revira, et al. Optical properties of multiple sites of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{srY}_2\text{O}_4$  single - crystal fibers [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(12): H176 - H178.
- [26] A. M. Pires, M. R. Davolos, O. L. Malta.  $\text{Eu}^{3+}$  -  $\text{O}^{2-}$  associates luminescence in  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  [J]. J. Lumin 1997, (72-74): 244 - 246.
- [27] 苏 锵. 稀土化学 [M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1993.

(下转第 99 页)

## 参考文献:

- [1] 陈景润. 组合数学简介[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1988. 121 - 126.  
[2] 杜春雨. 第二类 stirling 数的一个恒等式[J]. 江西师范大学学报(自然科学版) 2004 28(5): 240 - 241.  
[3] 吴跃生. 第二类 stirling 数的又一个恒等式[J]. 华东交通大学学报 2007 25(2): 146 - 147.

## A Formula of $S_2(n, n-6)$ of the Second Kind Stirling Numbers

WU Yue - sheng

( School of Basic Science ,East China Jiaotong University ,Nanchang 330013 ,China)

**Abstract:** According to stirling number definition ,we determine the stirling number of the second kind  $S_2(n, n-6)$  ,when  $n \geq 12$  by combination number formula.

**Key words:** non - empty subset; combinations; stirling numbers of the second kind

( 责任编辑: 周尚超)

( 上接第 84 页)

## Preparation and Photoluminescent Properties of Phosphors

$\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Ln}^{3+}$  ( Ln = Eu or Tb)

ZHANG Lu - ning ,LI Zhi - hua

( Department of Chemistry and Material Science ,Shandong Normal University ,Jinan 250014 ,China)

**Abstract:**  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Ln}^{3+}$  ( Ln = Eu or Tb) phosphors have been prepared by solid state reaction ,sol - gel process technique and fluxes technique ,respectively. The optimal initial ratios have been determined in the solid state reaction process. The excitation and emission spectra of  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Tb}^{3+}$  are measured and explained. The different photoluminescent efficiency of the various prepared phosphors is studied and discussed. The phosphors fabricated by fluxes technique have the most luminescent efficiency.

**Key words:**  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{B}_8\text{O}_{27}:\text{Ln}^{3+}$  ( Ln = Eu or Tb) ; solid state reaction; sol - gel method; fluxes

( 责任编辑: 刘棉玲)