

Ca₂SnO₄ : Tb³⁺ 绿色荧光粉的制备及光致发光研究

邱桂明¹, 许成科², 黄 翀¹

1. 汕头大学理学院物理系, 广东 汕头 515063
2. 衡阳师范学院物理与电子信息科学系, 湖南 衡阳 421008

摘要 采用高温固相法合成了 Ca₂SnO₄ : Tb³⁺ 绿色荧光粉。利用 X 射线衍射分析了 Ca₂SnO₄ : Tb³⁺ 物相的形成。测量了 Ca₂SnO₄ : Tb³⁺ 的激发和发射光谱, 激发光谱由一个宽激发峰组成, 研究了 Tb³⁺ 浓度对样品激发光谱的影响, 结果显示, 随 Tb³⁺ 浓度增大, 宽带激发峰发生了红移。发射光谱由四个主要发射峰组成, 峰值分别位于 491, 543, 588 和 623 nm 处, Tb³⁺ 以 ⁵D₄—⁷F₅ (543 nm) 跃迁发射最强, 低掺杂浓度下, Tb³⁺ 的 ⁷F₆ 能级出现斯托克劈裂, 劈裂峰(481 nm 处)随 Tb³⁺ 浓度增加, 先增强然后减弱; 在发光强度方面, 随 Tb³⁺ 浓度的增大呈现先增大后减小的趋势, 当 Tb³⁺ 摩尔浓度为 9% 时, 发光强度最大, 根据 Dexter 理论, 确定了在 Ca₂SnO₄ 基质中 Tb³⁺ 自身浓度猝灭机理。荧光寿命测试表明 Tb³⁺ 在 Ca₂SnO₄ 基质中荧光衰减平均寿命为 4.4 ms。

关键词 Ca₂SnO₄ : Tb³⁺; 荧光粉; 光致发光; 荧光寿命

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-2906-04

引言

稀土发光材料是由基质化合物与作为激活剂的少量稀土离子所组成的。稀土离子具有 4f 电子, 性质独特, 研究稀土离子掺杂于各种基质材料中的发光行为具有重要的现实意义^[1,2]。Danielson 等^[3,4] 利用组合化学法首次制备了高效的蓝色发光材料 Sr₂CeO₄。由于 Sr₂CeO₄ 独特的晶体结构和高效的发光特性, 引起了人们的广泛关注, 揣晓红等^[5], Nag^[6], 石士考等^[7] 分别对这种发光体的制备方法、发光性质和发光机理作了进一步的研究。Ca₂SnO₄ 与 Sr₂CeO₄ 同构, 具有稳定的晶体结构和优良的物理、化学性能, 是一种很好的基质材料。杨红梅^[8] 等发现 Eu³⁺ 掺杂的 Ca₂SnO₄ 发光体在紫外光的激发下产生非常强的红光发射。付晓燕等制备了纳米级锡酸盐发光材料, 并对其发光性质进行了研究。符史流等^[9] 发现 Ce⁴⁺ 在 Ca₂SnO₄ 一维结构基质中有着非常强的蓝光发射, 后来又研制出发光颜色可调的 Eu³⁺ 和 Ce⁴⁺ 共掺杂的 Ca₂SnO₄ 发光材料^[10]。而以 Ca₂SnO₄ 为基质的绿色发光材料未见报道。本文利用高温固相法制备了 Tb³⁺ 掺杂的 Ca₂SnO₄ 荧光粉, 对其光谱特性进行了研究, 发现存在较强绿光发射, 在等离子平板显示和发光二极管领域具有应用潜力。

1 实验部分

实验采用 CaCO₃, SnO₂, Tb₄O₇ 为原料, 按 Ca_{2-x}Tb_xSnO₄ 中各物质的量比混合, 加入适量无水乙醇作为分散剂, 混合均匀后在 80 °C 下烘烤 3 h, 再经充分研磨得到前驱体。将前驱体装入坩埚, 置于马弗炉内, 在空气气氛中进行烧结, 烧结温度为 1 250 °C, 时间为 10 h, 经自然冷却至室温得到样品。样品的晶体结构用日本 Shimadzu 公司的 XD-610 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 测定, 辐射源为 CuK α ($\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$)。采用 Edinburgh Instruments 公司的 FLS920 型荧光光谱仪测定荧光光谱 (用 Xe 灯作激发光源) 和荧光寿命 (激发源为 μ F920H 型微秒灯)。

2 结果与分析

2.1 样品结构

Ca₂SnO₄ 属正交晶系。在 Ca₂SnO₄ 晶格中, Ca²⁺ 和 Sn⁴⁺ 的半径分别为 0.099 和 0.071 nm, Tb³⁺ 的半径约为 0.092 nm, 其大小接近于 Ca²⁺, 因而在 Ca₂SnO₄ 中掺杂的 Tb³⁺ 将替代 Ca²⁺ 的格位。图 1a 和 b 给出了 Ca_{1.91}Tb_{0.09}SnO₄ 在 1 200 和 1 250 °C 温度下烧结 10 h 后的 XRD 图。与 Ca₂SnO₄

收稿日期: 2010-10-03, 修订日期: 2011-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60778032) 资助

作者简介: 邱桂明, 1962 年生, 汕头大学物理系副教授 e-mail: gmqiu@stu.edu.cn

标准谱(JCPDS46—0112)[见图 1c]比较可知,上述两种样品均反应生成了 Ca_2SnO_4 相。此外,在图 1a 和 b 的样品中均出现明显的 CaSnO_3 杂相(JCPDS77—1797),但随着烧结温度的升高,杂相衍射峰强度明显减弱。这说明适当提高烧结温度有助于提升 Tb^{3+} 在 Ca_2SnO_4 晶格中的掺杂量。

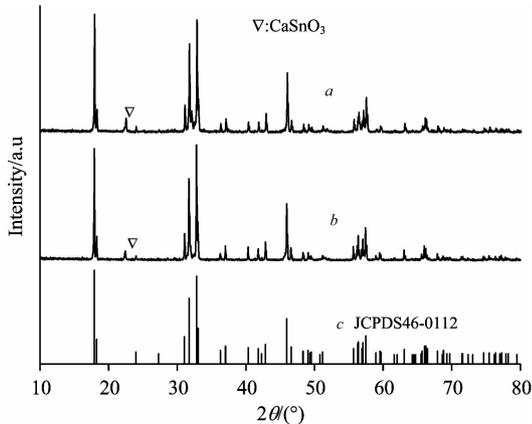


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ca}_{1.91}\text{Tb}_{0.09}\text{SnO}_4$

- (a): Calcined at 1 200 °C for 10 hours;
 (b): Calcined at 1 250 °C for 10 hours;
 (c): JCPDS card for Ca_2SnO_4

2.2 样品的光谱特性

2.2.1 $\text{Ca}_{2-x}\text{Tb}_x\text{SnO}_4$ 的激发光谱

Tb^{3+} 掺杂的 Ca_2SnO_4 荧光粉在紫外光的激发下产生明显的绿光发射。图 2 给出了各种不同掺杂浓度的 $\text{Ca}_{2-x}\text{Tb}_x\text{SnO}_4$ 样品的激发光谱,其中发射监控波长 $\lambda_{\text{em}}=543\text{ nm}$,测量在室温条件下进行。由图可见, $\text{Ca}_{2-x}\text{Tb}_x\text{SnO}_4$ 样品在紫外短波区出现一个吸收宽带,范围为 200~300 nm 左右。这条吸收带对应于 $\text{Tb}^{3+} 4f-5d$ 能级的吸收跃迁,其激发峰较宽。从图中发现,激发光谱的峰值位置与 Tb^{3+} 的掺杂浓度有关,当 Tb^{3+} 掺杂浓度较低时(见图 2a),峰值位于 254 nm 左右;而当 Tb^{3+} 掺杂浓度较高时(图 2b 和 c),其峰值红移至 260 nm 附近。发生红移现象的原因与 Tb^{3+} 所处的配体环境有关,当 Tb^{3+} 处于晶体中时,由于 Tb^{3+} 的 5d 轨道裸露在外,所以周围的晶体场对其外层的 5d 电子作用较大,这种

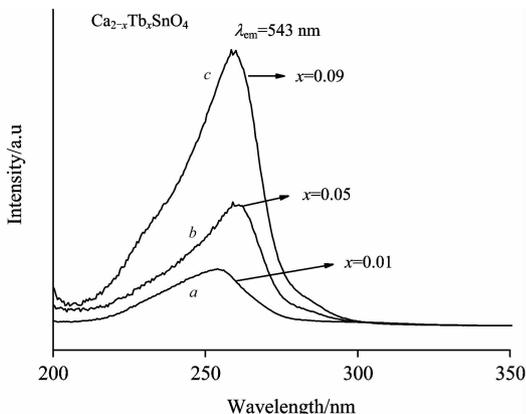


Fig. 2 Excitation spectra of $\text{Ca}_{2-x}\text{Tb}_x\text{SnO}_4$ phosphor (monitored at $\lambda_{\text{em}}=543\text{ nm}$)

作用不仅使 5d 电子的能级发生劈裂,而且会使 $\text{Tb}^{3+} 4f^{N-1} 5d$ 组态能级重心下移^[11]。 Tb^{3+} 掺杂在 Ca_2SnO_4 晶体中,取代的是 Ca^{2+} 的格位, Tb^{3+} 的半径小于 Ca^{2+} 的半径,随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加, Ca_2SnO_4 晶胞会逐渐收缩,晶体场的作用加强,声子对 Tb^{3+} 的影响增大,这使得 Tb^{3+} 所处于 Ca_2SnO_4 基质的晶体环境因子增大,稀土离子 5d 组态能级重心随着环境因子的增大而降低^[12],从而导致 $4f-5d$ 吸收跃迁能量差减少,宽带吸收峰红移。

2.2.2 $\text{Ca}_{2-x}\text{Tb}_x\text{SnO}_4$ 的发射光谱

图 3 是 $\text{Ca}_{2-x}\text{Tb}_x\text{SnO}_4$ 样品的发射光谱图,图 3a 和 b 用 $\lambda_{\text{ex}}=254\text{ nm}$ 激发样品,图 3c, d 和 e 是用 $\lambda_{\text{ex}}=260\text{ nm}$ 激发样品。由图可见, Tb^{3+} 的发射主要来自 5D_4 激发态能级,包括 $^5D_4-^7F_6$ (491 nm), $^5D_4-^7F_5$ (543 nm), $^5D_4-^7F_4$ (588 nm) 和 $^5D_4-^7F_3$ (623 nm) 跃迁发射,其中 $^5D_4-^7F_5$ 跃迁发射强度最大。比较图 3 中各掺杂浓度的发射光谱图,在掺杂浓度 $x=0.01$ 和 $x=0.03$ (见图 3a 和 b) 的样品中,显示了 $^5D_4-^7F_6$ 跃迁发射的发射峰劈裂成三个峰,其中以 481 nm 处的最为明显,在掺杂浓度超过 $x=0.03$ 时, Tb^{3+} 的 $^5D_4-^7F_6$ 跃迁发射只有一个发射峰。 $^5D_4-^7F_6$ 跃迁发射的劈裂现象在 Tb^{3+} 掺杂各种基质的发光材料中少见报道, Tb^{3+} 的 $^5D_4-^7F_6$ 能级劈裂与其所受掺杂 Ca_2SnO_4 基质影响有关;在 Ca_2SnO_4 晶体中, Ca^{2+} 具有 Cs 点群对称性,在晶格中处于低对称的格位, Ca_2SnO_4 中掺杂 Tb^{3+} , Tb^{3+} 占据 Ca^{2+} 的位置处于低对称环境中,其 5d 电子处于外层电子轨道,受环境因素影响比较大, Tb^{3+} 受到晶体场的微扰, 7F_6 能级简并解除而产生斯托克劈裂,形成三条谱线,与 Gruber 等^[13] 的报道相吻合。

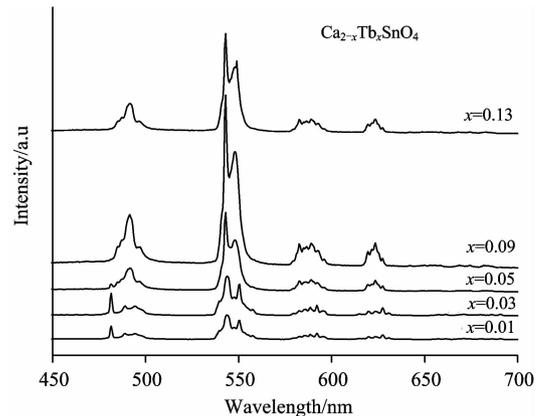


Fig. 3 Emission spectrum of $\text{Ca}_{2-x}\text{Tb}_x\text{SnO}_4$ phosphor at different Tb^{3+} doping concentration (1 mol% and 3 mol% Tb^{3+} excited at wavelength 254 nm, 5~13 mol% Tb^{3+} excited at wavelength 260 nm)

进一步比较 $^5D_4-^7F_6$ 跃迁发射劈裂峰,观察到 481 nm 处的峰强随掺杂浓度的变化呈现先增大后减小的现象,并且三个劈裂峰逐步合成一个主峰, 7F_6 能级斯托克劈裂消失。分析其原因, Tb^{3+} 掺杂浓度增加,离子发光中心增多, $^5D_4-^7F_6$ 的跃迁发射增强;继续增加 Tb^{3+} 掺杂浓度,由于 Tb^{3+} 半径小于 Ca^{2+} 半径,替代 Ca^{2+} 格位后,造成 Ca_2SnO_4

晶胞收缩, 晶体场的作用增强, 一方面可能使得激活剂 Tb^{3+} 的电子与声子发生耦合的几率增加, 处在激发态能级的 Tb^{3+} 将通过非辐射弛豫损失部分能量, 降低了 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ 的跃迁发射几率, 增加了 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 的跃迁发射几率, 从而导致 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ 的跃迁发射强度降低; 另一方面, 晶体场的能级劈裂能大小与晶体场强度有关系^[14], 晶体场作用增强, 使得晶体场能级劈裂能增大, 7F_6 能级受其微扰产生斯托克劈裂难度加大, 导致能级简并不能完全解除, 最终 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ 跃迁发射在发射光谱图上形成 491 nm 的主发射峰。

2.2.3 Tb^{3+} 浓度对 $Ca_2SnO_4 : Tb^{3+}$ 材料发光强度的影响

发光离子的掺入浓度对材料的发光性能有着重要的影响, 一般随掺杂离子浓度增加, 发光体的发光强度先增大然后降低, 这种现象称为浓度猝灭现象。为了研究 Tb^{3+} 掺杂浓度对样品发光强度的影响, 实验中制备了一系列不同浓度的样品, 并在同一条件下进行测试, 图 3c, d 和 e 给出了浓度 $x = 0.05$, $x = 0.09$ 和 $x = 0.13$ 的发射光谱图, 激发波长为 $\lambda_{ex} = 260$ nm。从图 3 中可以看出, 随 Tb^{3+} 浓度的增大, $Ca_2SnO_4 : Tb^{3+}$ 材料的发光强度呈现先增大然后减小的趋势, 当 Tb^{3+} 掺入浓度 $x = 0.09$ 时, 发光强度最大, 即存在浓度猝灭效应。根据 Dexter 理论^[15], 非导电性无机材料中激活剂离子的浓度猝灭机理属于电多极相互作用, 当激活剂离子浓度足够大时, 材料的发光强度 I 与浓度 x 的关系可表示为^[16]

$$\lg(I/x) = c - (\theta/3)\lg x$$

式中 x 是激活剂离子浓度的摩尔分数, c 为常数, 当 $\theta = 6, 8, 10$ 时, 分别代表电偶极-偶极、电偶极-四极、电四极-四极相互作用。我们以 377 nm 波长作激发源, 测定 Tb^{3+} 摩尔浓度大于 9% 时, 各浓度下 $Ca_2SnO_4 : Tb^{3+}$ 中 Tb^{3+} 的 543 nm 的发射强度 I , 作出 $\lg(I/x) - \lg x$ 的关系曲线, 如图 4 所示。由图中直线部分的斜率求得 $\theta = 5.35$, 接近于 6, 这说明 Tb^{3+} 浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用。

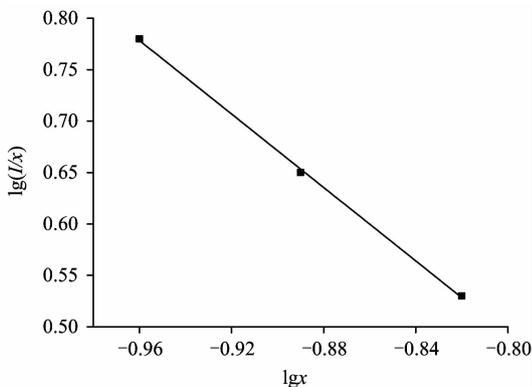


Fig. 4 Curve for the relationship of $\lg(I/x)$ and $\lg x$

2.3 荧光寿命分析

图 5 给出了 $Ca_{2-x}Tb_xSnO_4$ ($x = 0.09$) 荧光粉的荧光寿

命动态曲线, 激发波长 $\lambda_{ex} = 260$ nm, 监测波长 $\lambda_{em} = 543$ nm。荧光寿命曲线用双指数公式 $I = A + B_1 e^{(-t/\tau_1)} + B_2 e^{(-t/\tau_2)}$ 进行拟合, 拟合效果很好(式中 τ_1 和 τ_2 是荧光寿命, A, B_1 和 B_2 是拟合参数), 结果如图 4 中实线所示, 结果显示 $Ca_{2-x}Tb_xSnO_4$ ($x = 0.09$) 荧光粉有两个荧光衰减寿命(1.8 和 8.6 ms), 由平均寿命公式 $\tau = (B_1 \tau_1^2 + B_2 \tau_2^2) / (B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2)$ 计算可得到 Tb^{3+} 的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ 能级跃迁发射在荧光粉中的平均寿命为 4.4 ms。对三价稀土离子掺杂的晶体, 激活离子为 $4f-4f$ 跃迁, 属于禁戒跃迁, 其辐射几率约为 $10^3 s^{-1}$, 对应于几百微秒至几毫秒的荧光寿命^[17]。我们对 Tb^{3+} 掺杂的 Ca_2SnO_4 晶体的荧光寿命测量所得到的毫秒级的荧光寿命, 印证了 Tb^{3+} 在晶体中的价态和跃迁类型。

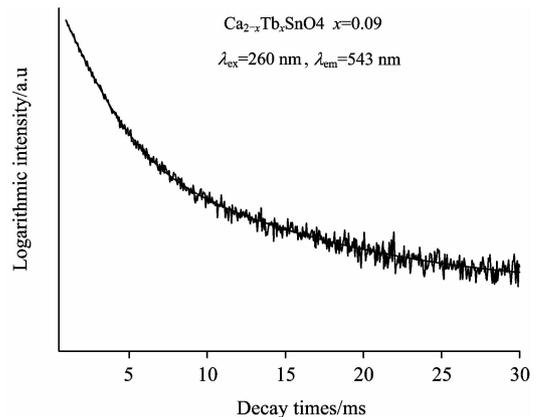


Fig. 5 Decay curve for the luminescence of Tb^{3+} in $Ca_2SnO_4 : xTb^{3+}$ ($x = 0.09$) phosphor powders

3 结论

采用高温固相法首次制备了 $Ca_2SnO_4 : Tb^{3+}$ 荧光粉, XRD 分析表明, 在 1250 °C 温度下灼烧 10 h 能得到 Ca_2SnO_4 物相。测得 $Ca_2SnO_4 : Tb^{3+}$ 荧光粉的激发和发射光谱, 激发光谱为单峰宽带结构, 对应于 Tb^{3+} 的 $4f-5d$ 能级跃迁, 研究发现激发峰随 Tb^{3+} 浓度增大而出现红移现象, 其原因是 Ca_2SnO_4 晶格场对 Tb^{3+} 能级的影响; 发射光谱由四组峰构成, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (543 nm) 跃迁发射最强, 低掺入浓度下, Tb^{3+} 的 7F_6 能级出现斯托克能级劈裂, 随掺杂浓度的增大, 481 nm 处劈裂峰呈现先增强然后减弱的现象。研究发现, 随 Tb^{3+} 浓度增大, $Ca_2SnO_4 : Tb^{3+}$ 发光材料的发射光谱强度先增大, 在 Tb^{3+} 摩尔浓度为 9% 时, 发射峰强度最大, 而后增大 Tb^{3+} 浓度, 发射峰强度减小, 即存在浓度猝灭效应; 根据 Dexter 理论确定 Tb^{3+} 自身猝灭机理为电偶极-偶极相互作用。荧光寿命测试表明样品有两个荧光衰减寿命, 其荧光平均寿命为 4.4 ms, 这与 Tb^{3+} 在样品中的价态和跃迁类型相对应。

References

- [1] YANG Xiu-jian, SHI Chao-shu, XU Xiao-liang(杨秀健, 施朝淑, 许小亮). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2002, 51(12): 2871.
- [2] XIN Xian-shuan, ZHOU Bai-bin, LÜ Shu-chen, et al(辛显双, 周百斌, 吕树臣, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2005, 54(4): 1859.
- [3] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, et al. J. Science, 1998, 279(6): 837.
- [4] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, et al. J. Mol. Structure, 1998, 470: 229.
- [5] CHUAI Xiao-hong, ZHANG Hong-jie, LI Fu-shen, et al(揣晓红, 张洪杰, 李福森, 等). Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 2003, 19(5): 462.
- [6] Nag A, Narayanan Kutty T R. J. Mater. Chem., 2003, 13: 370.
- [7] SHI Shi-kao, WANG Ji-ye, LI Jun-min, et al(石士考, 王继业, 栗俊敏, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2004, 22(6): 859.
- [8] Yang Hongmei, Shi Jianxin, Gong Menglian, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178: 917.
- [9] FU Shi-liu, YIN Tao, CHAI Fei(符史流, 尹涛, 柴飞). Chinese Physics(中国物理), 2007, 16: 3129.
- [10] FU Shi-liu, CHAI Fei, ZHOU Tao, et al(符史流, 柴飞, 周涛, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2009, 25(1): 76.
- [11] ZHANG Si-yun(张思远). Spectroscopy of Rare-Earth Ions(稀土离子的光谱学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2008. 235.
- [12] Shi J S, Zhang S Y. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 18845.
- [13] Gruber J B, Nash K L, et al. Journal of Luminescence, 2008, 128: 1271.
- [14] QU Guang-yuan, DONG Ning, GUO Hai, et al(曲广媛, 董宁, 郭海, 等). Chin. J. Lumin. (发光学报), 2005, 26(2): 199.
- [15] Dexter D L, Schulman J H. J. Chem. Phys., 1954, 22(6): 1063.
- [16] WANG Zhi-jun, LI Pan-lai, WANG Ying, et al(王志军, 李盼来, 王颖, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2009, 58(12): 1257.
- [17] WANG Wen-yun, YU Jiao-lu, YU Ying-ning, et al(王文韵, 于皎路, 于英宁, 等). Laser Journal(激光杂志), 1993, 14(3): 127.

Preparation and Luminescent Properties of a Green $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ Phosphor

QIU Gui-ming¹, XU Cheng-ke², HUANG Chong¹

1. College of Science, Shantou University, Shantou 515063, China

2. Department Physics & Electronic Information Science, Hengyang Normal University, Hengyang 421008, China

Abstract A novel green emitting phosphor, Tb^{3+} -doped Ca_2SnO_4 , was prepared by the solid-state reaction. X-ray powder diffraction (XRD) analysis confirmed the formation of $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 : \text{Tb}^{3+}$. Photoluminescence measurements indicated that the phosphor exhibits bright green emission at about 543 nm under UV excitation. The excitation spectra of $\text{Ca}_{2-x}\text{Tb}_x\text{SnO}_4$ appear to have a red shift with main peak from 254 to 260 nm. The emission spectra of $\text{Ca}_{2-x}\text{Tb}_x\text{SnO}_4$ have four peaks ascribed to ${}^5D_4 - {}^7F_J$ (where $J=6, 5, 4, 3$) transitions of Tb^{3+} ions. Under the condition of low Tb^{3+} concentration, the ${}^5D_4 - {}^7F_6$ transition of Tb^{3+} showed a stark energy level split to three split peaks and the peak intensity of 481nm firstly increased with increasing Tb^{3+} concentration, then decreased. The dependence of luminescent intensity of $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ phosphor on the Tb^{3+} concentration was studied, and the results show that the luminescence intensity firstly increased with increasing Tb^{3+} concentration, then decreased, and reached the maximal value at 9 mol% Tb^{3+} . According to the Dexter theory, the authors confirmed the concentration quenching mechanism of Tb^{3+} in Ca_2SnO_4 . The fluorescence lifetime of phosphor analysis shows that the average lifetime is 4.4 ms. The results indicated that $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ could be a potential candidate as a green-emitting powder phosphor.

Keywords $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 : \text{Tb}^{3+}$; Phosphor; Luminescence; Fluorescence lifetime

(Received Oct. 3, 2010; accepted Jan. 5, 2011)