

文章编号: 1000-7032(2013)04-0433-05

掺 Tb^{3+} 铝酸锌的共沉淀法制备及发光性能研究

耿延玲, 张 鹏, 孙振海, 王兰兰, 匡少平*

(青岛科技大学 化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 采用聚乙二醇 200 辅助的共沉淀法制备了 $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ 绿色荧光粉。通过 X 射线衍射(XRD)、热重-差热(TG-DTA)和荧光光谱(FL)对合成的 $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ 荧光粉进行了表征。XRD 结果显示:合成产物为立方晶系的 $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$, 形成良好晶体的最佳煅烧温度为 700 °C, 与 TG-DTA 的数据显示一致。 $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ 的激发光谱由 260 ~ 310 nm 的宽带峰和一系列的锐线峰。发射光谱的主发射峰位于 544 nm, 对应于 D_4-F_5 的能级跃迁。研究发现 Tb^{3+} 的掺杂浓度对样品发射峰的组成强度有着很重要的影响, 在 Tb^{3+} 的摩尔分数为 5.8% 时达到最大, 继续增加 Tb^{3+} 的浓度, 出现浓度猝灭现象。

关键词: 共沉淀法; $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$; 发光性能

中图分类号: O614.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20133404.0433

Preparation and Luminescence Properties of $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ Phosphors

GENG Yan-ling, ZHANG Peng, SUN Zhen-hai, WANG Lan-lan, KUANG Shao-ping*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

* Corresponding Author, E-mail: kuangshaoping@126.com

Abstract: $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ green phosphors were prepared by an improved co-precipitation method. The crystal structure, phase transition and luminescence properties of as-synthesized $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ phosphors were investigated by X-ray diffraction, TG-DTA and fluorescence spectrometer, respectively. XRD results indicate that the crystal structure of the phosphors is cubic phase of $ZnAl_2O_4$ and the best temperature for synthesis $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ with cubic structure is 700 °C. The excitation spectrum is formed by a broad band (260 ~ 310 nm) and a series of sharp peaks. The emission spectrum is composed of several peaks, located at 490, 544, 590 and 624 nm, respectively. The main peak is at 544 nm which is contributed to Tb^{3+} ions transition from 5D_4 to 7F_5 . It is found that Tb^{3+} concentration has a significant effect on the emission spectrum. When Tb^{3+} mole fraction is 5.8%, the green emitting is the strongest. However, When Tb^{3+} mole fraction is more than 5.8%, the luminescence intensity decreases.

Key words: co-precipitation method; $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$; luminescence properties

收稿日期: 2012-11-11; 修订日期: 2012-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(20977055); 山东省自然科学基金(2009ZR019WB); 青岛市应用基础研究重点计划(11-2-4-3-(16)-jch); 地质过程与矿产资源国家重点实验室开放课题(GPMR201102)资助项目

作者简介: 耿延玲(1975-), 女, 山东青岛人, 主要从事功能材料的研究。

E-mail: ylgeng@qust.edu.cn, Tel: (0532)84022681

1 引 言

绿色荧光粉是三基色荧光粉的重要组成部分,广泛应用于荧光灯、等离子体显示、阴极射线显示、白光 LED 等领域。近年来,人们在绿色荧光粉方面做了许多研究。许成科等^[1]采用高温固相法合成并得到 $\text{ZnMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉,并对其结构和发光性能进行研究,结果表明 $\text{ZnMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 是一种可应用在白光 LED 上的绿基色发光材料。赵文玉等^[2]采用高温固相法制备了 $\text{Gd}_2\text{Ba}_3\text{B}_3\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉,研究表明该绿色荧光粉可应用于等离子体显示器方面。Wang 等^[3]采用固相法制备了 Tb^{3+} 掺杂的 CaO 荧光粉并研究了其发光性能。谢礼梅^[4]等用溶胶-凝胶法合成了 Tb^{3+} 掺杂的 LiAl_5O_8 荧光粉,探讨了 Tb^{3+} 掺杂浓度、电荷补偿剂 (Li^+) 和助熔剂 (H_3BO_3) 对样品发光性能的影响;关丽等用溶胶-燃烧法合成了 Tb^{3+} 掺杂的 SrMoO_4 荧光粉^[5],研究表明它是一种可应用于白光 LED 的紫外激发的绿光发光材料。

铝酸锌 (ZnAl_2O_4) 具有光、热、化学稳定性好、余辉时间长、不含放射性等优点,是优良的基质发光材料,在发光领域有重要的应用。铝酸锌属于尖晶石结构,每个晶胞中有 72 个空隙,这些空隙能够为激活离子的掺入提供方便。研究表明, Eu^{3+} , Mn^{2+} 掺杂的铝酸锌具有优异的发光性能^[6-8]。

本文采用表面活性剂聚乙二醇 200 辅助的共沉淀法制备了不同掺杂浓度、不同热处理温度的 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉,并对产物的发光性能进行了测定。

2 实 验

2.1 掺铽铝酸锌荧光粉的制备

以醋酸锌和硝酸铝为起始原料,以氨水为 pH 调节剂和沉淀剂,以氧化铽为三价铽源,在表面活性剂聚乙二醇 200 辅助下,合成掺铽铝酸锌粉体。

首先按化学计量比 1:2 称取适量的醋酸锌和硝酸铝分别溶于蒸馏水中;取一定量的氧化铽溶于质量分数为 5% 的硝酸中,用恒温加热磁力搅拌器搅拌至其完全溶解。然后将适量的聚乙二醇置于 55 °C 水浴中搅拌。混合均匀后,缓慢加入硝酸铝溶液,搅拌 15 min;缓慢滴加醋酸锌溶液;再将掺杂剂硝酸铽溶液缓慢加入上述混合溶液中,

充分加热搅拌。向溶液中滴加适量的 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水,调节反应时的 $\text{pH} = 10$,以利于反应进行。在 60 °C 的水浴磁力搅拌器中反应 1.5 h,最后得到乳白色的悬浊液。抽滤、洗涤、90 °C 干燥 12 h,得前驱体。将前驱体研磨、煅烧、保温 1.5 h,得到掺铽铝酸锌粉体。反应流程见图 1。

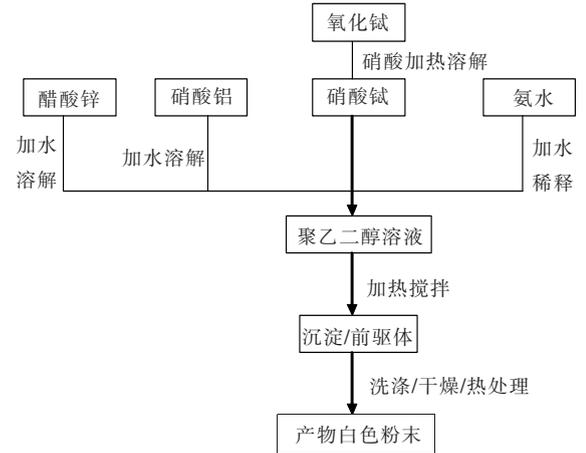


图 1 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ 粉体的反应流程示意图

Fig. 1 Reaction schematic diagram of synthesis of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphors

2.2 样品分析测试

所制备的样品用粉末衍射仪进行 XRD 分析,辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线 (0.154 nm),管流管压为 40 kV/80 mA,步长 0.02°,扫描速率 $10(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围 20° ~ 80°。对前驱体进行热重-差热 (TG-DTA) 分析,确定在温度变化过程中前驱体的物理化学变化。采用 FluoroMax-4 紧凑型荧光光谱仪对样品进行荧光光谱分析。

3 结果与讨论

3.1 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ 粉体的 XRD 分析

图 2 是 Tb^{3+} 摩尔分数为 5.8% 的前驱体经不同温度 (400 ~ 800 °C) 煅烧后所得样品的 XRD 谱。与标准谱图 (JCPDS No. 05-0669) 进行对比,发现所有的衍射峰均属于 ZnAl_2O_4 ,没有出现其他物相和杂峰,说明 Tb^{3+} 在热处理过程中成功地掺入到基质晶格中。当煅烧温度为 400 °C 时,衍射强度较小,半峰宽较大,说明颗粒细小,结晶程度小,各个晶面刚刚开始形成且发育不完整。随着热处理温度的升高,(311) 衍射峰及其他铝酸锌特征峰的强度逐渐增大;当温度达到 500 ~ 600 °C 时,谱图中的各个峰的位置

能够与 ZnAl₂O₄ 的标准卡一一对应,但相对强度与标准卡片略有差异;当煅烧温度为 700 °C 时,衍射峰的强度已经很大,半峰宽小并且接近狭缝宽度,说明颗粒粒径增大,结晶质量提高,形成了良好的晶面。继续升温至 800 °C,衍射强度和半峰宽基本没有变化。综上所述,当 Tb³⁺ 摩尔分数为 5.8% 时,形成良好晶体的最佳煅烧温度为 700 °C,而且煅烧温度对样品晶体的生长影响较大。有研究表明^[9-11],随着煅烧温度升高,结晶质量提高,这一点在本实验中同样得到了证实。

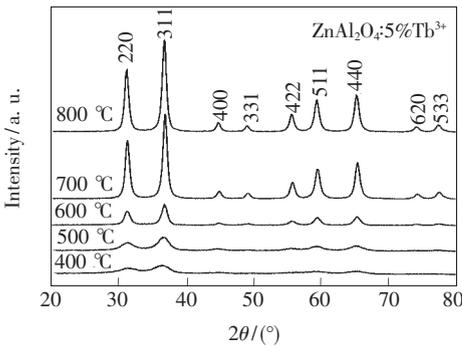


图2 不同煅烧温度的 ZnAl₂O₄:Tb³⁺ 的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of ZnAl₂O₄:Tb³⁺ at different annealed temperatures

图3是 Tb³⁺ 摩尔分数分别为 3.5%, 4.6%, 5.8% 和 6.9% 的样品的 XRD 谱,煅烧温度为 700 °C。从图中可以看出:当 Tb³⁺ 摩尔分数 ≤ 5.8% 时,ZnAl₂O₄:Tb³⁺ 的衍射强度大,半峰宽小并接近狭缝宽度,结晶质量较高;当 Tb³⁺ 摩尔分数 > 5.8% 时,(311) 衍射峰及其他特征峰的强度逐渐减弱,这是因为高浓度的 Tb³⁺ 的掺入导致晶体结构缺陷的数目增加,从而引起结晶质量下降^[12]。

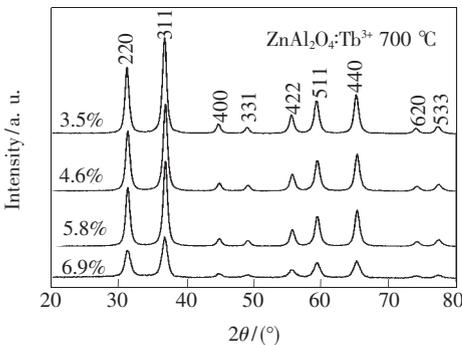


图3 不同 Tb³⁺ 摩尔分数的 ZnAl₂O₄:Tb³⁺ 的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of ZnAl₂O₄:Tb³⁺ with different Tb³⁺ mole fractions

3.2 ZnAl₂O₄:Tb³⁺ 粉体的 TG-DTA 分析

为了研究 ZnAl₂O₄:Tb³⁺ 前驱体的质量和热量在不同温度下的变化情况,以及温度变化过程中发生的物理和化学变化,我们对前驱体进行了 TG-DTA 测试分析,升温速率为 10 °C/min,最高温度 1 000 °C,空气氛围。图4 为前驱体的 TG-DTA 曲线。

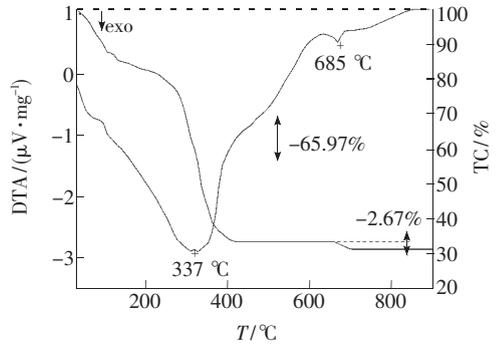


图4 ZnAl₂O₄:Tb³⁺ 的前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig.4 TG-DTA curves of ZnAl₂O₄:Tb³⁺ precursor

由 TG 曲线可知,从室温加热到 1 000 °C 后,前驱体的失重约为 68.64%。失重过程大体分为 3 个阶段:一是室温 ~ 200 °C,该阶段失重约为 20%,是由于前驱体中吸附水和结晶水的脱附释放造成的;二是 200 ~ 500 °C,这个阶段失重较快,约有 46% 的失重,原因在于 NO₃⁻、CH₃COO⁻ 以及有机物发生燃烧反应分解成 CO₂、H₂O、NO₂ 等气体;三是 500 ~ 1 000 °C,有 2.67% 的失重,是由于在结晶过程中部分残余的有机物质发生氧化还原反应被分解导致的。

相应地,在 DTA 曲线上,337 °C 处宽大的放热峰表示 NO₃⁻、CH₃COO⁻ 以及有机物燃烧放热;685 °C 有一放热峰,表示 ZnAl₂O₄:Tb³⁺ 在晶化过程中放热。因此,要获得纯相的 ZnAl₂O₄:Tb³⁺ 粉体,温度应达到 700 °C,这和 XRD 分析的结果基本一致。

3.3 ZnAl₂O₄:Tb³⁺ 粉体的光谱性质

3.3.1 激发光谱

图5是发射波长为 544 nm 时,ZnAl₂O₄:Tb³⁺ 荧光粉的激发光谱。从图中可以看出,激发光谱由 260 ~ 310 nm 的宽激发峰和其他的锐线激发峰组成。另外,由于 Tb³⁺ 的 4f⁸ → 4f⁷5d¹ 跃迁是允许的,因此在 230 nm 附近也存在激发带。位于 260 ~ 310 nm 的宽激发峰归属于 O²⁻ → Tb³⁺ 的电荷迁

移带,位于 318 nm 和 352 nm 的激发吸收峰分别归属于 Tb^{3+} 从基态 7F_6 到激发态 5I_7 和 5H_7 的特征吸收,370,379,447 nm 的吸收峰分别归属于 Tb^{3+} 从基态 7F_6 到激发态 5D_2 、 5D_3 和 5D_4 的特征吸收^[13-15]。

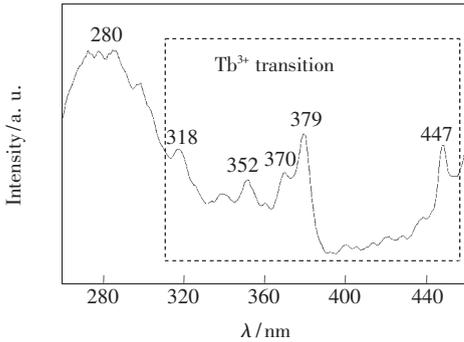


图 5 $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ 的激发光谱 ($\lambda_{em} = 544$ nm)

Fig. 5 Excitation spectrum of $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ ($\lambda_{em} = 544$ nm)

3.3.2 发射光谱

稀土发光材料的发光强度很大程度上取决于稀土离子的掺杂浓度,也就是发光中心的数目。图 6 是在 375 nm 激发下不同 Tb^{3+} 摩尔分数的荧光粉的发射光谱 (g:3.5%; h:4.6%; i:6.9%; j:5.8%)。由图中可以看出,当 Tb^{3+} 的摩尔分数从 3.5% 增加到 5.8% 时,随着掺杂浓度的逐渐增大, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 等跃迁对应的绿光发射峰的相对发光强度也在增大;当 Tb^{3+} 的摩尔分数增大到 5.8% 时,544 nm 等绿光发射的强度最大;再继

续增大掺杂浓度时, Tb^{3+} 的绿光发射峰的发光强度随之减弱,出现浓度猝灭。

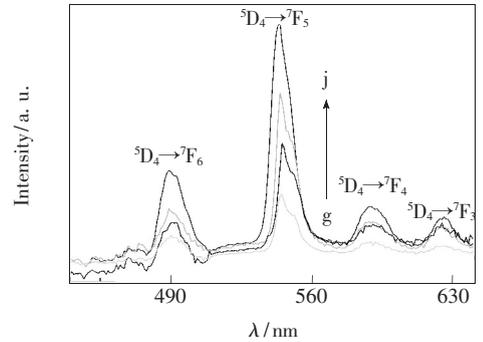


图 6 不同 Tb^{3+} 摩尔分数的 $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ 的发射光谱 ($\lambda_{ex} = 375$ nm)。g: 3.5%; h: 4.6%; i: 6.9%; j: 5.8%。

Fig. 6 Emission spectra of $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ with different Tb^{3+} mole fractions ($\lambda_{ex} = 375$ nm). g: 3.5%, h: 4.6%, i: 6.9%, j: 5.8%.

4 结 论

采用聚乙二醇 200 辅助的共沉淀法合成了 $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ 绿色荧光粉。XRD 衍射分析结果显示:合成产物为立方晶系的 $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$,形成良好晶体的最佳煅烧温度为 700 °C,这与 TG-DTA 的数据显示一致。荧光光谱分析表明:合成产物的发光以 544 nm 处的绿光发射为主,它归属于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁。当 Tb^{3+} 的摩尔分数为 5.8% 时,所合成的 $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ 荧光粉的发光强度最大。

参 考 文 献:

- [1] Xu C K, Qiu G M, Huang C. Preparation of $ZnMoO_4:Tb^{3+}$ green phosphor and the study of its luminescence characteristics [J]. *Optoelectronic Technol.* (光电技术), 2010, 30(1):37-44 (in Chinese).
- [2] Zhao W Y, Fan B, Li S B, et al. Photoluminescence of green phosphors $Gd_2Ba_3B_3O_{12}$ doped with Tb^{3+} [J]. *Spectros. Spectr. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2011, 31(3):617-620 (in Chinese).
- [3] Wang R Q. Preparation of luminescent Tb^{3+} doped CaO green phosphor [J]. *J. Chemistry and Chemical engineering* (化学与化工), 2011, 5(2):146-149 (in English).
- [4] Xie L M, Yang D M, Wei L, et al. Synthesis and luminescence properties of $LiAl_5O_8:Tb^{3+}$ green phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):36-40 (in Chinese).
- [5] Guan L, Zuo J G, Liu C, et al. Influence of Tb^{3+} concentration on the luminescent properties of $SrMoO_4:Tb^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(8):779-783 (in Chinese).
- [6] Ma C, Chen X Y, Bao S P. Generalized synthesis of 1-D nanoporous aluminates by using a sacrificial template especially evidenced in case of $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ phosphors [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 129(1/2):37-41.
- [7] Liu M, Xu C F, Liu X H, et al. Preparation and photoluminescence of $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ phosphor [J]. *J. Shantou Univ.*

(汕头大学学报: 自然科学版), 2009, 24(1):36-40 (in Chinese).

- [8] Tsai M T, Chen Y X, Tsai P J, *et al.* Photoluminescence of manganese-doped $ZnAl_2O_4$ nanophosphors [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(24):e9-e11.
- [9] Yu J, Wang B. Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays [J]. *Appl. Catalysis B: Environmental*, 2010, 94(3/4):295-302.
- [10] Li J W, Zhan Y Y, Lin X Y, *et al.* Influence of calcination temperature on properties of Au/Fe_2O_3 catalysts for low temperature water gas shift reaction [J]. *Acta Phys.-Chim. Sinica* (物理化学学报), 2008, 24(6):932-938 (in English).
- [11] Sun Z X, Zheng T T, Bo Q B, *et al.*, Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2008, 319(1):247-251.
- [12] Fang k, Hu S N, Zhang W B, *et al.* *Solid State Physics* [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1993:37-41 (in Chinese).
- [13] Zolin V F, Tsaryuk V I, Kudryashova V A, *et al.* Spectroscopy of Eu^{3+} and Tb^{3+} pyridine- and pyrazine-2-carboxylates [J]. *J. Alloys Compd.*, 2008, 451(1/2):149-152
- [14] You H, Wu X, Cui H, *et al.* Luminescence and energy transfer of Ce^{3+} and Tb^{3+} in $Y_3Si_2O_8Cl$ [J]. *J. Lumin.*, 2003, 104(3):223-227.
- [15] Jin Y P, Jung H C, Raju G S R, *et al.* Solvothermal synthesis and luminescence properties of Tb^{3+} -doped gadolinium aluminum garnet [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(3):478-482.

《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,我们只接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxbt@126.com, Tel: (0431)86176862,84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部