

Tb³⁺在燃烧法制备的 CaLaAl₃O₇ 粉体中的发光性能

莎 仁* 吴红英 王喜贵

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

摘要: 采用柠檬酸燃烧法制备了稀土 Tb³⁺ 掺杂的 CaLa_{1-x}Al₃O₇:xTb³⁺ 发光材料的前驱粉末, 在低于 700 °C 退火处理时, 得到非晶态样品, 而高于 800 °C 退火处理后为纯相的 CaLa_{1-x}Al₃O₇:xTb³⁺ 粉末样品。通过三维荧光光谱、激发光谱和发射光谱研究了 Tb³⁺ 在 CaLaAl₃O₇ 基质中的发光性能及 Tb³⁺ 掺杂量、退火温度和柠檬酸与金属离子的配比等对发光强度的影响。结果显示, 非晶态和晶态 CaLa_{1-x}Al₃O₇:xTb³⁺ 样品都可发光, 在 240 nm 波长光的激发下, CaLaAl₃O₇:Tb³⁺ 粉体产生 Tb³⁺ 的特征发射峰, 归属于 ⁵D₄-⁷F_J (J=6, 5, 4, 3) 跃迁, 主发射峰位置均在 543 nm 处(⁵D₄-⁷F₅ 跃迁), 随着粉末逐渐成相 ⁵D₄-⁷F₅ 跃迁明显增强。

关键词: CaLaAl₃O₇:Tb³⁺; 发光性能; 柠檬酸燃烧法

中图分类号: O614.341

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1331-04

Luminescence Properties of Tb³⁺ in CaLaAl₃O₇ Crystalline Materials

SHA Ren* WU Hong-Ying WANG Xi-Gui

(College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022)

Abstract: Using the citric acid-combustion method the precursor of CaLa_{1-x}Al₃O₇:xTb³⁺ was prepared. When annealing below 700 °C, the materials were in amorphous state, when annealing temperature is above 800 °C, the high purity CaLa_{1-x}Al₃O₇:xTb³⁺ crystalline materials were obtained. The effect of co-doping of Tb³⁺ ion annealing temperature and the molar proportion of citric acid and metal ion (C/M) on the luminescence properties of CaLa_{1-x}Al₃O₇:xTb³⁺ in amorphous and crystalline both have been investigated. The results indicate that the band of Tb³⁺ at 240 nm corresponding to ⁵D₄-⁷F_J (J=6, 5, 4, 3) transition of Tb³⁺ ion. The main band is at 543 nm corresponding to ⁵D₄-⁷F₅ transition. With the crystalline materials formation, the ⁵D₄-⁷F₅ transition increases remarkably.

Key words: CaLaAl₃O₇:Tb³⁺; luminescence properties; citric acid-combustion method

无机材料掺杂稀土后在显示、照明、光通信及激光器件等诸多领域有着广泛的应用, 尤其是无机发光材料研究受到人们的重视^[1,2]。随着科学和技术的进步, 对光电子材料提出了更高的要求, 新型的光电子材料不断出现, 原有的材料体系的性能不断地改善。稀土离子掺杂的具有黄长石结构的一类化合物具有优良的物理和化学性能, 被广泛用作发光基质材料^[3-5]。发光材料常用共沉淀法^[6]、溶胶-凝胶法^[7]、燃烧法^[8-10]、水热法^[11]等方法制备, 其中, 燃烧法

由于制备的材料尺寸小、化学稳定性好以及工艺简单、高效快捷、节能等而得到普遍的使用。由于 Tb³⁺ 能发出较强的特征绿光使其作为探针离子在发光材料的理论研究和实际应用中发挥着非常重要的作用, 所以涌现出很多掺杂 Tb³⁺ 的发光材料^[12-15]。本文采用柠檬酸作燃烧剂, 在柠檬酸-硝酸盐体系下制备了 CaLa_{1-x}Al₃O₇:xTb³⁺ 的前驱体粉末, 经 800 °C 退火处理后得到了纯相 CaLa_{1-x}Al₃O₇:xTb³⁺ 发光粉体, 对粉体的发光性能进行了讨论。

收稿日期: 2008-05-04。收修改稿日期: 2008-06-17。

国家自然科学基金(No.20161001)、内蒙古自治区自然科学基金(No.200711020213)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sr@imnu.edu.cn; sarenqindamuni@sohu.com

第一作者: 莎 仁, 女, 44 岁, 副教授; 研究方向: 稀土发光材料。

1 实验部分

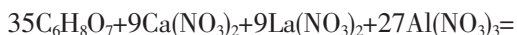
1.1 试剂和仪器

氧化铽、氧化镧(99.99%,包头稀土研究院)、硝酸铝(A.R.)、硝酸钙(A.R.)(北京化学试剂公司)、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, A.R., 国药集团化学试剂有限公司),全部实验用水为去离子水。

物相分析用德国 Bruker 公司的粉末 X 射线衍射仪(D8-ADVANCE 型),Cu 靶 $K\alpha$ 射线,入射波长 0.154 05 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率 $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。以日本日立公司 F-4500 型荧光光谱仪对样品的发光性能进行测试,三维荧光光谱的测试条件:150 W 的 Xe 灯为激发源,扫描速率 $30\,000\text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,激发和发射光谱范围均为 200~800 nm,入射和出射狭缝为 5.0 nm,光电倍增管电压 400 V。激发光谱和发射光谱的测试条件:同样的激发光源和光电倍增管电压,入射和出射狭缝为 2.5 nm,扫描速率 $1\,200\text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,激发和发射光谱范围根据需要确定,所有测量均在室温下进行。

1.2 样品的合成步骤

将适量氧化铽、氧化镧用稍过量的硝酸(1:1)溶解后,加热去除多余的硝酸,加入去离子水配成 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。按 $\text{CaLa}_{1-x}\text{Al}_3\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.05 \sim 0.3$) 化学计量配比,称量 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.880 7 g, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 6.043 7 g 溶解于 20 mL 去离子水中,分别加入 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 2.7、24.2 mL 充分混匀后加入 3.387 g 柠檬酸溶解于其中,并置于电炉上加热,随着水分的蒸发,溶液逐渐粘稠成为胶状并且开始产生气泡,体系温度随之急剧上升,当体系的局部温度达到反应的点火温度时,反应物被点燃,发生自蔓延燃烧反应,十几秒后得到疏松的泡沫状粉末。燃烧过程发生系列氧化还原反应,其中金属硝酸盐作为氧化剂,有机物 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 作为还原剂,反应过程比较复杂,总的反应式可表示为



由于燃烧法属于湿法合成方法,因此不可避免的要引入溶液成分,如-OH,而这对发光有影响,所以往往需要通过高温驱除溶液残留成分。将反应的剩余物,即 $\text{CaLa}_{1-x}\text{Al}_3\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$ 的前驱体粉末,经 650~950 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h,冷却,得到所需白色粉末

样品。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

为了确定样品的物相、结构,我们对粉末样品进行了 X 射线衍射分析。由图 1 可见,前驱体粉末为非晶态结构,700 $^\circ\text{C}$ 退火的主体仍为非晶态,但已出现衍射峰。当退火温度达到 800 $^\circ\text{C}$ 和 950 $^\circ\text{C}$ 时样品的衍射峰全部出现,而且 950 $^\circ\text{C}$ 时的衍射峰强度变的更强,更窄,说明随着温度的升高粉体的结晶度更好。将衍射峰与国际标准衍射卡对比发现与 PDF:811797 基本相符,说明燃烧法所得样品经 800 $^\circ\text{C}$ 以上退火处理后为纯相 $\text{CaLa}_{0.85}\text{Al}_3\text{O}_7 : 0.15\text{Tb}^{3+}$ 。由于反应体系瞬间燃烧时的温度可达到 1 600 $^\circ\text{C}$ ^[6],有可能使大部分反应物直接生成 $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$ 。但燃烧只有十几秒的时间,产物来不及结晶即冷却下来,形成的前驱体为结构松散的粉末,这种非常蓬松的粉末比高温固相法所得的粉末比表面积大,因此其表面能高,加大了烧结推动力,使质点的扩散距离缩短,从而提高烧结传质的速率,导致只需在 800 $^\circ\text{C}$ 退火时,即可得到结晶性能良好的 $\text{CaLa}_{0.85}\text{Al}_3\text{O}_7 : 0.15\text{Tb}^{3+}$ 粉末。这与高温固相法^[17]相比成相温度降低了近 400 $^\circ\text{C}$,少量 Tb^{3+} 离子的掺杂并未引起晶体结构的改变。

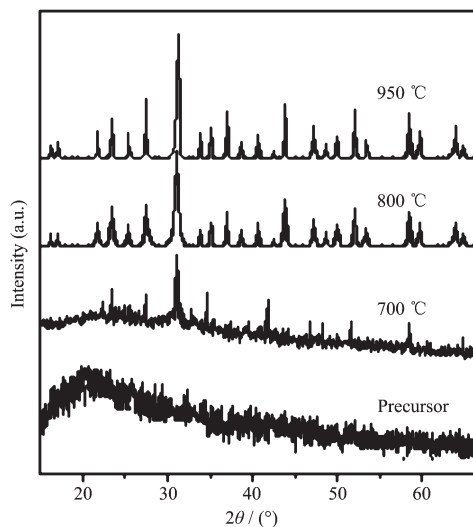


图 1 $\text{CaLa}_{0.85}\text{Al}_3\text{O}_7 : 0.15\text{Tb}^{3+}$ 粉末在不同温度下的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{CaLa}_{0.85}\text{Al}_3\text{O}_7 : 0.15\text{Tb}^{3+}$ powder at different annealing temperatures

2.2 发光性质分析

2.2.1 三维荧光光谱

图 2 为室温下,柠檬酸与金属离子的物质的量

之比 $n_C/n_M=1.4:1$ 时 CaLa_{0.85}Al₃O₇:0.15Tb³⁺粉未经 800 °C 退火处理后的三维荧光光谱图。横坐标 x 轴为发射光谱波长变化范围,纵坐标 y 轴为激发光谱波长变化范围, z 轴为荧光强度。由图中标出的密度很强的荧光区,分别对应于横坐标的 490、543、580 和 618 nm 处,为 Tb³⁺的 $^5D_4-^7F_6$ 、 $^5D_4-^7F_5$ 、 $^5D_4-^7F_4$ 和 $^5D_4-^7F_3$ 跃迁,明显看出 543 nm 处的密度很强,说明在 CaLaAl₃O₇ 中 Tb³⁺的最佳监测波长为 543 nm。荧光区所对应的纵坐标均为 240 nm,据此可推断在 CaLaAl₃O₇ 基质中欲得到 Tb³⁺的最佳发射光谱,可以在 240 nm 波长光的激发下进行测试。

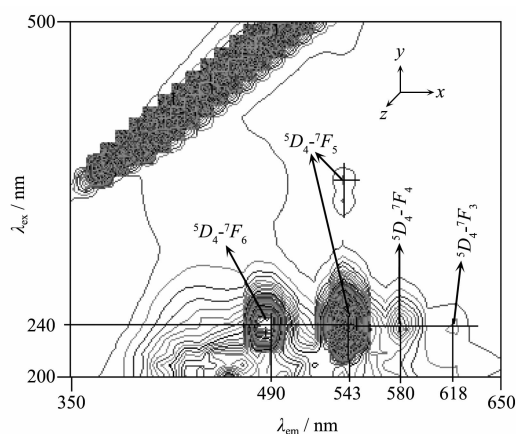


图 2 CaLa_{0.85}Al₃O₇:0.15Tb³⁺粉末三维荧光光谱图

Fig.2 Three dimensional fluorescence spectra of the spheric CaLa_{0.85}Al₃O₇:0.15Tb³⁺

2.2.2 激发光谱

根据三维荧光光谱所得结论,在 543 nm 监测波长下测定了晶态和非晶态 CaLa_{0.85}Al₃O₇:0.15Tb³⁺粉末样品的激发光谱如图 3 所示。可见 600 °C 退火处理的非晶态样品和 800 °C 退火处理的晶态样品的激发光谱的形状基本相似,200~300 nm 范围内,均存在 1 个峰值位于 240 nm 的极强的宽带吸收,是 O²⁻

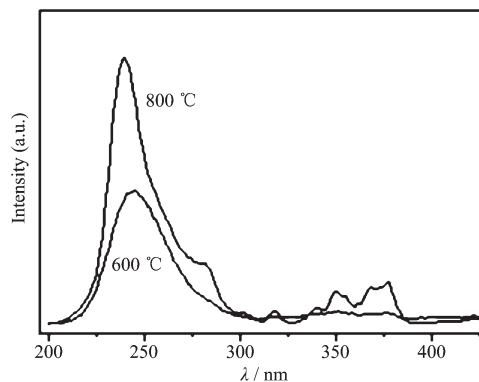


图 3 CaLa_{0.85}Al₃O₇:0.15Tb³⁺粉末的激发光谱

Fig.3 Excitation spectra of CaLa_{0.85}Al₃O₇:0.15Tb³⁺ powder

Tb³⁺的电荷迁移带引起的对应于 Tb³⁺的 $f \rightarrow d$ 跃迁^[18],其他位置激发很弱。表明 CaLaAl₃O₇:Tb³⁺能极其有效地被紫外光(240 nm)激发。

2.2.3 发射光谱

图 4 为紫外光 240 nm 激发下不同退火温度下 CaLa_{0.85}Al₃O₇:0.15Tb³⁺粉末的发射光谱。其中,600 °C 和 700 °C 退火的样品为非晶态样品,800 °C 以上退火的为晶态样品。可见发射光谱分别由 Tb³⁺的特征发射 $^5D_4-^7F_6$ 、 $^5D_4-^7F_5$ 、 $^5D_4-^7F_4$ 和 $^5D_4-^7F_3$ 跃迁组成,非晶态样品的峰值是 485、543、580 和 618 nm,而晶态样品的峰值与非晶态样品的基本一致,只是 $^5D_4-^7F_6$ 跃迁发生谱线劈裂,出现在 482 和 490 nm 2 处,这可能也是造成三维荧光光谱图中对应于 $^5D_4-^7F_6$ 跃迁荧光区的中心出现空白的原因,可见发射光谱与三维荧光光谱所得结论非常吻合。同时随着退火温度的升高作为主发射峰的 543 nm 处的 $^5D_4-^7F_5$ 发射峰的强度先增加后降低,在 850 °C 退火温度下发射强度最大。

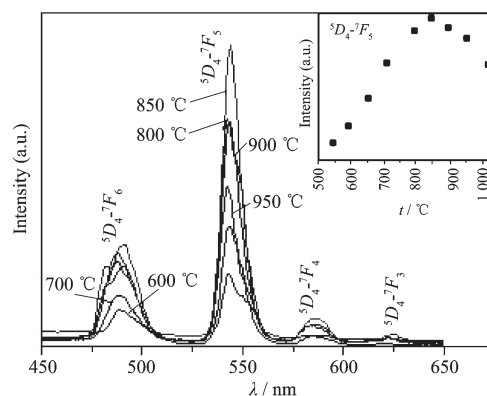


图 4 CaLa_{0.85}Al₃O₇:0.15Tb³⁺粉末的发射光谱

Fig.4 Emission spectra of CaLa_{0.85}Al₃O₇:0.15Tb³⁺ powder

2.3 Tb³⁺掺杂量和柠檬酸用量对发光强度的影响

测试了 CaLa_{1-x}Al₃O₇:xTb³⁺中 x 值为 0.05~0.3 时以 240 nm 激发下晶态样品的发射光谱,以 Tb³⁺的 $^5D_4-^7F_5$ (543 nm)的相对发光强度与 Tb³⁺的掺入量作图,观察 Tb³⁺掺杂量的影响。由图 5 中可以看出,该体系的发光强度随着 Tb³⁺掺杂量的增加而不断增强。当 Tb³⁺掺杂量 $x=0.15$ 时,其发光强度达到最大值,之后随 Tb³⁺掺杂量的增加,发光强度逐渐减弱。这是因为随着 Tb³⁺掺杂量的增加,基质中的发光中心增多,发光增强;但当达到一定量之后,随着 Tb³⁺量的继续增加,发光中心与发光中心之间的距离达到一定程度时,能量只能以非辐射形式在离子间传递,形成浓度猝灭,因此发光强度反而逐渐降低。

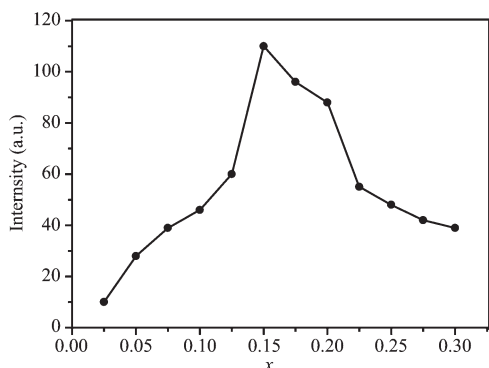


图 5 $\text{CaLa}_{1-x}\text{Al}_3\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$ 粉末中 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ 跃迁强度随 x 值的变化图

Fig.5 Changes of $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ transition of Tb^{3+} ion with x value in $\text{CaLa}_{1-x}\text{Al}_3\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$ powder

当柠檬酸与金属离子物质的量之比在 1:0.6~2.5:1 范围时,样品的发光强度的变化关系随着 $n_{\text{C}}/n_{\text{M}}$ 值的增大而增强,因为柠檬酸的用量直接影响燃烧反应放出的热量和气体,从而决定了合成反应的温度和持续时间。高温对于基质中金属离子的脱出、扩散和进入缺位非常有利,因此温度对于成粒反应的速度有着非常关键的影响,同时高温有利于 Tb^{3+} 离子进入基质晶格内形成发光中心。但当柠檬酸与金属离子的配比超过 1.5:1 时,发光强度有所降低,这说明不是柠檬酸越多合成反应的温度就越高,因为在燃烧反应过程中,柠檬酸一方面发生氧化还原反应放出热量,另一方面放出大量的气体,气体从反应容器中逸出会带走热量,反应速率和放出气体速率共同决定反应容器内的合成温度,因此只有柠檬酸用量达到最佳时反应体系才可达较高的合成温度。即当柠檬酸与金属离子的物质质量之比为 1.4:1 时, $\text{CaLa}_{0.85}\text{Al}_3\text{O}_7:0.15\text{Tb}^{3+}$ 粉末的发光最好,可认为此时燃烧反应达到了较高的合成温度。

3 结 论

利用柠檬酸燃烧法合成了 $\text{CaLa}_{1-x}\text{Al}_3\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) 的前驱粉末, XRD 结果证明前驱粉末经 700 °C 退火处理后为非晶态,但已开始出现 $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$ 相。800 °C 退火处理后产物为纯相 $\text{CaLa}_{1-x}\text{Al}_3\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$ 结构。通过对粉体荧光光谱的研究发现非晶态和晶态 $\text{CaLa}_{1-x}\text{Al}_3\text{O}_7:x\text{Tb}^{3+}$ 样品都可发光,其发射峰均以处于 543 nm 的 $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ 绿光发射带为主,当 Tb^{3+} 掺杂量 $x=0.15$,柠檬酸与金属离子的物质质量之比为 1.4 时,合成样品的发光最好。

参考文献:

- [1] Song H W, Chen B J, Peng H S. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81**: 1776~1872
- [2] Park J K, Park S M, Kim C H, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**, **20**:2231~2236
- [3] Lammers M J J, Blasse G. *Mater. Chem. Phys.*, **1986**, **15**:537~541
- [4] Ryba-Romanowski W, Golab S, Pisarski W A. *Spectrosc Acta A*, **1998**, **54**:2071~2075
- [5] Shun-ichi K, Makoto I, Hisanori Y. *J. Alloys Comp.*, **1999**, **283**:95~101
- [6] HE Gan-Wu(贺干武), LIU Ying-Liang(刘应亮), ZHANG Jun-Wen(张俊文). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(2):315~320
- [7] WANG Xi-Gui(王喜贵), WU Hong-Ying(吴红英), ZHAO Si-Qin(赵斯琴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(3):317~320
- [8] XU Mei(徐 美), ZHANG Wei-Ping(张慰萍), JIANG Yin(江寅), et al. *Chinese J. Luminescence. (Faguang Xuebao)*, **2005**, **26**(5):581~587
- [9] CHANG Jian-Dao(常建华), HUANG Shi-Hua(黄世华), PENG Hong-Shang(彭洪尚). *Spectroscopy & Spectral Analysis (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2006**, **26**(2):231~234
- [10] YAO Jiang(姚 疆), SUN Ling-Dong(孙伶东), QIAN Cheng(钱 程), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2001**, **19**(5):426~430
- [11] Wang X, Li Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**:4790~4794
- [12] LIAN Zhi-Hong(廉志红), WANG Jing(王 静), WANG Shu-Bin(王淑彬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(9):1640~1644
- [13] LI Dan(李 丹), LÜ Shao-Zhe(吕少哲), WANG Hai-Yu(王海宇), et al. *Chinese J. Luminescence (Faguang Xuebao)*, **2001**, **22**(3):227~231
- [14] KUANG Jin-Yong(邝金勇), LIU Ying-Liang(刘应亮), ZHANG Jing-Xian(张静娴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(9):1383~1887
- [15] XU Jin-Zhang(徐进章), ZHANG Zhi-Hua(张志华), WANG Yu-Hua(王育华). *Rare Metal Materials and Engineering. (Xiyoujinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2006**, **35**(6):950~955
- [16] WANG Ji-Ye(王继业), SHI Shi-Kao(石士考). *Chin. J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2003**, **18**(1):246~250
- [17] WANG De-Yin(王得印), WANG Yu-Hua(王育华). *Rare Metal Materials and Engineering. (Xiyoujinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2006**, **35**(12):1936~1939
- [18] Binnemans K, Deun R Van, Gorller-Walrand C, et al. *Non-Crystalline Solids*, **1998**, (238):11~29