

doi: 10.3788/lop47.051602

# Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 荧光粉的制备与发光特性

杨志平<sup>1</sup> 闻建伟<sup>2</sup> 马欣<sup>1</sup> 李立虎<sup>1</sup> 宋兆丰<sup>1</sup> 王凤和<sup>1</sup> 郭颖楠<sup>1</sup>( <sup>1</sup>河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002; <sup>2</sup>河北大学电子信息工程学院, 河北 保定 071002)

**摘要** 采用高温固相法合成 Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 绿色荧光粉, 并对其发光性质进行研究。Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 在 239 nm 激发下, 跃迁发射峰值位于 489, 543, 550, 587 和 623 nm, 分别对应于 Tb<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 和 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> 的能级跃迁。样品的紫外激发光谱表明, Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 基质吸收是位于 240 nm 附近的宽带吸收。研究 Tb<sup>3+</sup> 浓度对样品发光强度的影响, 当 Tb<sup>3+</sup> 掺杂摩尔分数为 4% 时, 发光强度达到最大。加入 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 两种助熔剂均不同程度地提高了该荧光粉的发光强度, 且随着助熔剂浓度的增加发光强度先逐渐增强后下降。相比两种助熔剂发现, NH<sub>4</sub>Cl 比 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的效果更好, 更有利于荧光粉的发光。

**关键词** 发光; Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup>; 高温固相; 铝酸盐

中图分类号 O482.31 OCIS 160.2540 300.6280 文献标识码 A

## Preparation and Luminescent Properties of Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> Phosphor

Yang Zhiping<sup>1</sup> Wen Jianwei<sup>2</sup> Ma Xin<sup>1</sup> Li Lihu<sup>1</sup> Song Zhaofeng<sup>1</sup>Wang Fenghe<sup>1</sup> Guo Yingnan<sup>1</sup>

( <sup>1</sup>College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China  
<sup>2</sup>College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China )

**Abstract** The Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> phosphor was synthesized by high temperature solid state reaction, and its luminescent properties were investigated. The emission spectrum of Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> excited by 239 nm light shows four major emission peaks locating at 489, 543, 550, 587 and 623 nm corresponding to the <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> and <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> typical transitions of Tb<sup>3+</sup>, respectively. The UV excitation spectra indicates that the host absorption is located at about 240 nm. The effect of the molar concentration Tb<sup>3+</sup> on the emission intensity is studied. The result shows that the emission spectrum intensity reaches the maximum value when the mole fraction of Tb<sup>3+</sup> is 4%. Fluxing H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>Cl on the sample increases the luminescent intensity in various degree. The emission spectrum intensity increases with increasing the H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>Cl concentration, and then decreases. Compared with the fluxing H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, the NH<sub>4</sub>Cl can enhanced the luminescent intensity better.

**Key words** luminescence; Ba<sub>5</sub>CaAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup>; high temperature solid state; aluminate

### 1 引言

稀土掺杂的三基色荧光粉中, 绿粉主要是采用掺 Tb<sup>3+</sup> 的荧光粉, 这主要是因为 Tb<sup>3+</sup> 在基质中通常以 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 发射为主, 发出 540 nm 左右的绿光<sup>[1-4]</sup>。目前, 人们研究的掺 Tb<sup>3+</sup> 的荧光粉主要集中在磷酸盐和硼酸盐中。在这两种盐中 Tb<sup>3+</sup> 具有发光效率高、合成温度低的优点, 但是也存在着热稳定性差、易结块等

收稿日期: 2009-08-02; 收到修改稿日期: 2009-10-04

作者简介: 杨志平(1957—), 男, 教授, 主要从事发光材料方面的研究。E-mail: yangzhiping786@sohu.com

缺点,这也限制了其广泛应用。铝酸盐合成物具有热稳定性好、耐高温等优点,近年来开始得到了人们的重视<sup>[4-6]</sup>。为了研究新的稀土发光材料,本文采用高温固相法合成了  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  荧光粉,并对其性能进行了初步的研究。

## 2 实验与结果分析

实验所用药品为分析纯的  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  以及高纯的  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ (99.99%)。按设计的化学剂量比称取所需药品,然后把称取的药品放入球磨罐中充分研磨得到前驱物,再将混合均匀的前驱物放入高温隧道炉中,在还原气氛(体积分数分别为 95%  $\text{N}_2$  和 5%  $\text{H}_2$ )下,升温至 1350  $^\circ\text{C}$ ,保持恒温 3 h,然后自然冷却至室温,即得到蓬松均匀的浅黄色  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  系列样品。由于  $\text{Tb}^{4+}$  离子不发光,通入还原气氛是为了将  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ (相当于 2 个  $\text{TbO}_2$  和 1 个  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ )中的  $\text{Tb}^{4+}$  离子还原成  $\text{Tb}^{3+}$ 。

采用美国 XRD6000 型 X 射线衍射(XRD)仪(辐射源为 Cu 靶的  $K_\alpha$ , 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA,  $\lambda=0.15406$  nm)分析样品的物相组成;日本岛津 RF-540 紫外分光光度计测量材料的激发光谱(激发光源为 150 W 氙灯),扫描范围 200~500 nm;美国 SPEX-1404 双光栅光谱仪测量材料的发射光谱,扫描范围 400~700 nm;L88C 彩色亮度计测量材料的发光强度。

### 2.1 $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 材料的 XRD 分析

图 1 为合成的样品  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  的 XRD 图谱。其衍射峰数据与 JCPDS 15-0074 卡片数据一致,这说明所得样品是纯相的  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$  晶体。由于材料合成需要较高的温度,出现了微小的杂峰,初步认为是未参加反应的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 Ca 或 Ba 的铝酸盐所致。加入少量的  $\text{Tb}^{3+}$  并没有明显改变晶体的结构。但由于  $\text{Tb}^{3+}$  的离子半径 0.0923 nm 比  $\text{Ba}^{2+}$  的离子半径 0.135 nm 和  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径 0.099 nm 都要小,一定量的  $\text{Tb}^{3+}$  取代了  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  以后,样品 XRD 峰数据与 JCPDS 15-0074 卡片相比,表现为整体向右微小平移,这是由晶格参数减小所致。

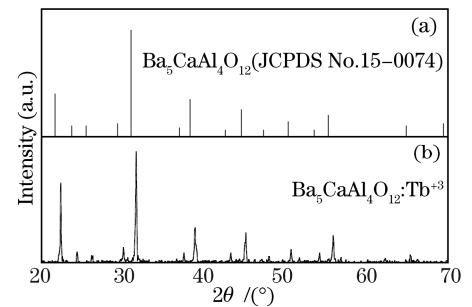


图 1  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  的 XRD 谱  
Fig.1 XRD pattern of  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}$

### 2.2 $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 材料的激发与发射光谱

图2(a)为样品在空气中的激发光谱( $\lambda_{\text{em}}=543$  nm),它是一个峰值波长位于 239 nm 的宽峰,对应于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  的允许跃迁激发,为紫外波段较宽吸收带。以 239 nm 作为激发波长,得到样品  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  发射光谱,如图2(b)所示。图2(b)中可以观察到  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=6, 5, 4, 3$ ) 的特征发射峰。发射峰值波长分别位于 489 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ), 543 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ), 550 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ), 587 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ) 和 623 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ )。其中以  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  的特征发射最为显著,并且出现了双峰现象。从图2(b)中并未观察到  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_3$  的发射,主要机理可能是  $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_3) + \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_6) \rightarrow \text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4) + \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_6)$ <sup>[7]</sup>。

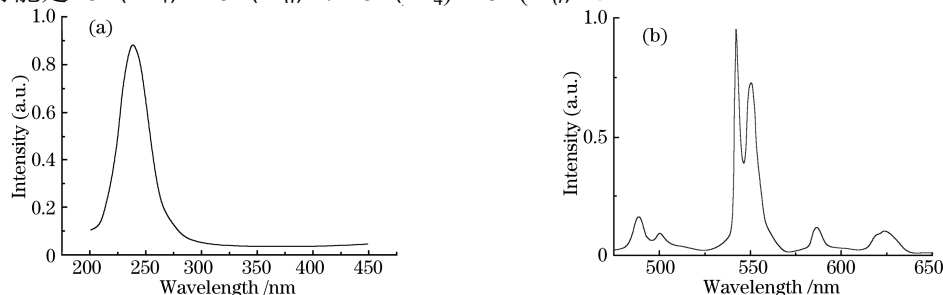


图 2  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  的激发光谱(a)和发射光谱(b)  
Fig.2 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$

### 2.3 $Tb^{3+}$ 浓度对 $Ba_5CaAl_4O_{12}:Tb^{3+}$ 材料发光强度的影响

$Ba_5CaAl_4O_{12}:Tb^{3+}$ 荧光粉的发光强度随着  $Tb^{3+}$ 浓度变化而发生变化,如图3所示。在  $Tb^{3+}$ 浓度较小时,激活离子数少,发光强度较低。随  $Tb^{3+}$ 浓度的增加,发光中心的数量增多,发光强度增强,当  $Tb^{3+}$ 的摩尔分数为4%时发光强度最大。此后继续增大  $Tb^{3+}$ 的浓度,发光强度又逐渐降低,发生浓度猝灭现象。引起浓度猝灭的原因一方面是由于激活剂离子  $Tb^{3+}$ 浓度过高时,离子间距离变短,相互作用增强,产生能量转移;另一方面,根据  $Tb^{3+}$ 的能级图分析,基态  $^7F_6$ 与  $^7F_0$ 能级间的能量差相近,随着  $Tb^{3+}$ 浓度增大,它们之间相互作用增大,就可能发生  $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ 与  $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ 或  $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$ 与  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ 的交叉弛豫过程导致荧光发射被猝灭<sup>[7,8]</sup>。D. L. Dexter<sup>[9]</sup>认为,非导电无机材料中激活剂离子发光的浓度猝灭也可能是由于它们之间的电多极或磁偶极相互作用的缘故。

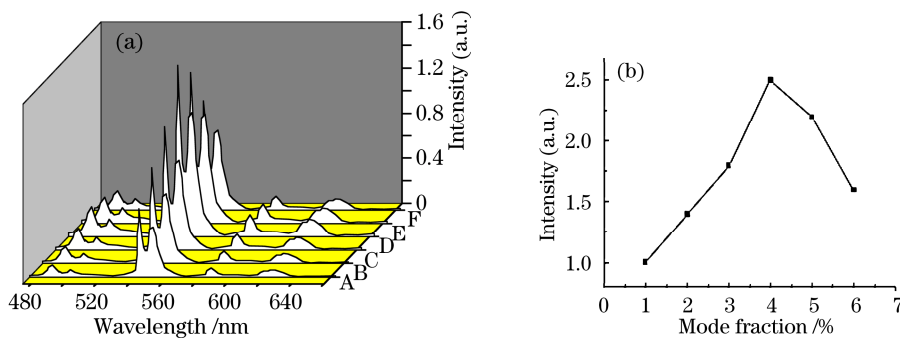


图3 (a)不同摩尔分数的  $Tb^{3+}$ 的发射光谱(A-1%,B-2%,C-3%,D-4%,E-5%,F-6%); (b)不同摩尔分数的  $Tb^{3+}$ 与相对发光强度的关系(监测波长为 543 nm)

Fig.3 Emission intensity of  $Ba_5CaAl_4O_{12}:Tb^{3+}$  as function of  $Tb^{3+}$  concentration ( $\lambda_{ex}=239$  nm). (A-1%, B-2%, C-3%, D-4%, E-5%, F-6%); (b) emission spectra of  $Ba_5CaAl_4O_{12}:Tb^{3+}$  monitored at 543 nm

### 2.4 助熔剂对 $Ba_5CaAl_4O_{12}:Tb^{3+}$ 发光强度的影响

在样品制备过程中,由于铝酸盐需要较高的温度,因此加入助熔剂不仅能够适当地降低合成温度,而且能够提高荧光粉的发光强度<sup>[10]</sup>。引入  $H_3BO_3$ 和  $NH_4Cl$ 作为助熔剂,它们对  $Ba_5CaAl_4O_{12}:Tb^{3+}$ 发光强度的影响,如图4所示。由图可知,加  $H_3BO_3$ 作助熔剂时,它能降低晶体的形成温度,对形成良好的晶体具有很重要的作用,以硼酸的摩尔分数分别为1%, 3%, 5%, 7%, 9%, 11%, 13%和15%进行实验,反应温度为1350  $^{\circ}C$ ,其他条件不变,进行比较可以发现,当硼酸的用量增加时,荧光粉的发光强度增加,当硼酸的摩尔分数超过13%时,荧光粉的发光强度开始减小,说明在硼酸的摩尔分数为13%时,其发射光谱的强度最高。这是因为硼酸在300  $^{\circ}C$ 时生成硼酸酐,可以促进产物的晶体生长<sup>[11]</sup>,使所获得的产物在光激发后发出较强的绿光。增加硼酸会影响铝酸盐的结构,使发光强度降低,所以再增加硼酸是不利的。

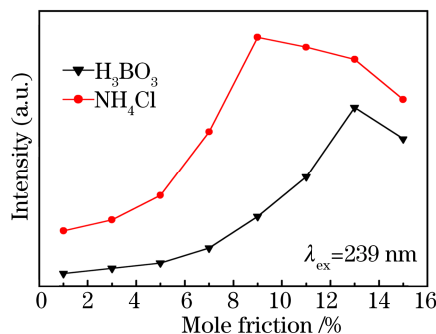


图4 助熔剂对  $Ba_5CaAl_4O_{12}:0.4Tb^{3+}$ 发光强度的影响  
Fig.4 Effect of fluxing agent on emission intensity of  $Ba_5CaAl_4O_{12}:0.4Tb^{3+}$

加  $NH_4Cl$ 作助熔剂时,在  $NH_4Cl$ 浓度较小时,发光强度较低。随  $NH_4Cl$ 浓度的增加,发光强度增强,并且当  $NH_4Cl$ 的摩尔分数为9%时光谱强度最大。而当  $NH_4Cl$ 的摩尔分数大于9%时,样品的发光强度逐渐下降。

加入 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 后,随着温度的升高 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 会有一部分逐渐分解、蒸发,剩下一定量的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 作为助熔剂,同时 $\text{Tb}^{3+}$ 取代晶体中的 $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 之后所引起了电荷不平衡, $\text{NH}_4\text{Cl}$ 中的 $\text{Cl}^-$ 又作为电荷补偿作用,来保持晶体场的电中性,提高了发光效率。两种助熔剂相比,加入 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 时效果更佳。

## 4 结 论

采用高温固相法合成了  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  荧光粉, 激活剂  $\text{Tb}^{3+}$  的最佳掺杂摩尔分数为 4%。分别加入  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  两种助熔剂, 均不同程度地提高荧光粉的发光强度,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的最佳摩尔分数为 13%,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的最佳摩尔分数为 9%。而且  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为助熔剂比  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的效果更好。结果表明,  $\text{Ba}_5\text{CaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  是一种适用于 UVLED 管芯激发的高效绿色荧光粉。

## 参 考 文 献

- 1 Zhao Xiaoxia, Wang Xiaojun, Huang Chunrong *et al.*. Excitation spectroscopic properties of (Y, Gd)  $\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$  in VUV and UV range[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2005, **26**(4): 489~492  
赵晓霞, 王晓君, 黄春荣 等. (Y,Gd)  $\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$  的真空紫外及紫外激发光谱特性[J]. 发光学报, 2005, **26**(4): 489~492
- 2 He Mingrui, Xiao Linjiu, Tian Yanwen *et al.*. Synthesis and luminescence properties of  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Tb}$  phosphor[J]. *J. The Chinese Rare Earth Society*, 2008, **26**(5): 547~551  
贺明睿, 肖林久, 田彦文 等.  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Tb}$  荧光粉的制备及发光性能的研究[J]. 中国稀土学报, 2008, **26**(5): 547~551
- 3 Meng Qingyu, Chen Baojiu, Zhao Xiaoxia. Study on UV excitation spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  or  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanomaterials[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2008, **29**(1): 107~113  
孟庆裕, 陈宝玖, 赵晓霞.  $\text{Eu}^{3+}$  或  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米材料紫外激发光谱[J]. 发光学报, 2008, **29**(1): 107~113
- 4 Fu Maoyuan, Qiu Kehui, Gao Xiaoming *et al.*. Synthesized of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  and luminescence[J]. *J. The Chinese Rare Earth Society*, 2003, **21**(sp): 22~24  
傅茂媛, 邱克辉, 高晓明 等.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  荧光粉的合成与发光性研究[J]. 中国稀土学报, 2003, **21**(sp): 22~24
- 5 Chen Zhe, Xie Hong, Yan Youwei. Influence of Ba/Mg ratio on crystal structure and luminescent characteristics of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$  blue-emitting phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 111~115  
陈 哲, 谢 鸿, 严有为. Ba/Mg 比值对  $(\text{Ba}_x\text{Mg})_{2/(x+1)}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  晶体结构和发光特性的影响[J]. 光学学报, 2007, **27**(1): 111~115
- 6 Luo Lan, Chen Dong, Hang Quan. Energy transfer between Tb and Re in  $\text{GdAlO}_3:\text{Tb, Re}$ [J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2008, **26**(3): 233~237  
罗 岚, 陈 栋, 黄 权.  $\text{GdAlO}_3:\text{Tb, Re}$  中 Tb, Re 的能量传递研究[J]. 影像科学与光化学, 2008, **26**(3): 233~237
- 7 Wang Jiye, Shi Shikao. Synthesis and characterization fine-particle  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$  phosphor by combustion process[J]. *J. Inorganic Materials*, 2003, **18**(1): 246~250  
王继业, 石士考. 精细粒度  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$  荧光材料的燃烧法合成及其特性[J]. 无机材料学报, 2003, **18**(1): 246~250
- 8 Meng Qingyu, Chen Baojiu, Zhao Xiaoxia *et al.*. 4f5d transition and energy transfer of  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystalline[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(2): 295~301  
孟庆裕, 陈宝玖, 赵晓霞 等.  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米晶体中  $\text{Tb}^{3+}$  离子 4f5d 跃迁及能量传递的研究[J]. 光学学报, 2007, **27**(2): 295~301
- 9 D. L. Dexter. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors[J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**(6): 1063
- 10 Kang Kai, Zhuang Weidong, He Dawei *et al.*. Luminescent properties and preparation of  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$  green phosphor[J]. *J. The Chinese Rare Earth Society*, 2004, **22**(2): 206~209  
康 凯, 庄卫东, 何大伟 等. 铝酸盐绿色荧光粉制备工艺与发光性能关系的研究[J]. 中国稀土学报, 2004, **22**(2): 206~209
- 11 Qiu Kehui, Li Junfeng, Gao Xiaoming *et al.*. Preparation of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  phosphor and studies on its luminescent properties[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2004, **25**(2): 197~201  
邱克辉, 李俊峰, 高晓明等.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  发光材料的合成与发光特性[J]. 发光学报, 2004, **25**(2): 197~201