

文章编号: 0253-2239(2010)03-0839-05

单分散球形 $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉 合成及光谱性能

廖金生 邱 报 温和瑞 刘良彬 陈景林

(江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要 采用水热法合成了不同 Tb^{3+} 浓度掺杂的单分散球形 BaWO_4 绿色荧光粉。通过粉末 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM), 能量色散光谱仪 (EDS) 来表征荧光粉的晶体结构、颗粒大小、形貌及成分; 激发光谱和发射光谱以及荧光衰减曲线来表征荧光粉的荧光性能。XRD 分析确认不同 Tb^{3+} 浓度掺杂的 BaWO_4 具有白钨矿结构; SEM 图像显示不同 Tb^{3+} 浓度掺杂 BaWO_4 为单分散的球形荧光粉以及颗粒大小为 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 。研究 Tb^{3+} 离子掺杂浓度对发光强度的影响, 结果表明, 荧光粉中 Tb^{3+} 离子的最佳掺杂原子数分数为 12%。发射光谱表明在 254 nm 的 UV 光激发下 12% $\text{BaWO}_4:\text{Tb}$ 荧光粉样品与商用绿色荧光粉 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ 发光强度相当。由于 Tb 掺杂的 BaWO_4 绿色荧光粉具有优良的发光性能和容易制备的特点, 有望成为新一代的绿色荧光粉。

关键词 光谱学; 发光材料; 发光; 水热合成; 绿色荧光粉

中图分类号 0482.31

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS20103003.0839

Synthesis and Luminescence Properties of Monodispersed Spheres for $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ Green Phosphors

Liao Jinsheng Qiu Bao Wen Herui Liu Liangbin Chen Jinglin

(School of Material and Chemistry Engineering, Jiangxi University of Science and
Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract Monodispersed spheres for Tb^{3+} -doped BaWO_4 phosphors are synthesized by a hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD), and field-emission scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) are used to characterize the resulting samples of crystal phase structure, particle size and morphology and composition. Photoluminescence excitation and emission spectra and decay curve are used to characterize the fluorescence properties of phosphors. XRD analysis confirms the formation of BaWO_4 with scheelite structure. SEM study shows that the obtained $\text{BaWO}_4:\text{Tb}$ phosphors of different Tb^{3+} concentrations appear to be dispersed spheres and their particle sizes range from 2 to 4 μm . Analysis of the photoluminescence spectra with different Tb^{3+} concentration reveals that the optimum dopant concentration is about 12% of Tb^{3+} ions in $\text{BaWO}_4:\text{Tb}$ phosphors. Photoluminescence spectra indicate the phosphors emit strong green light centered at 545 nm under 254 nm UV light excitation in comparison with the commercial green fluorescent lamp phosphor ($\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$). The results shows that the intensity of $\text{BaWO}_4:\text{Tb}$ phosphors is comparable to that of $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$. The excellent luminescence properties make it a new promising green phosphor for fluorescent lamps application.

Key words spectroscopy; luminescent materials; luminescence; hydrothermal synthesis; green phosphor

1 引 言

近年来, 由于稀土掺杂无机材料在荧光灯、阴极射线管、固体激光器、光电子器件方面的广泛应用^[1~5], 因此, 稀土掺杂的无机发光材料引起了人

们广泛的关注。钨酸盐是重要的光电功能材料, 这类碱土钨酸盐 AWO_4 ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 荧光材料属于自激活荧光体, 它们在紫外激发下能发射出蓝光; 掺入适当的稀土离子, 不仅能提高钨酸盐的发光性

收稿日期: 2009-08-08; 收到修改稿日期: 2009-10-12

基金项目: 江西省教育厅 2010 年度科技计划项目 (GJJ10472)、赣州市有色金属技术创新公共服务平台 (PT08006) 和博士启动基金资助课题。

作者简介: 廖金生 (1973-), 男, 副教授, 博士, 主要从事稀土发光材料的研究。E-mail: address: jsliao1209@126.com

能,实现发光在可见光区的调谐和频率变换^[6~8];这样掺入适当的稀土离子,不仅能提高钨酸盐的发光强度,还能丰富这些材料的发光性能,克服单纯的钨酸盐的发光性能相对单一、光效率较低等缺点。这类材料兼具有钨酸盐热稳定性和稀土离子优异的发光特性,有望成为一类新型的发光材料。

目前对单钨酸盐 $BaWO_4$ 晶体合成技术已经得到了很大的发展,人们可控地合成不同形貌和颗粒大小的钨酸盐。Shi Hongtao 等^[9]和 Serena Kwan 等^[10]均采用反胶束的方法合成的 $BaWO_4$ 纳米羽毛状结构和纳米线束。Lin Jinku 等^[11]和 Xie Bo 等^[12]均采用不同的表面活性剂成功的合成不同形貌的 $BaWO_4$ 微米晶。Zhang Fan 等^[13]和 Liu Yang 等^[14]用水热法合成纯的 $BaWO_4$ 晶体。但是这些报道仅是关于稀土掺杂的 $BaWO_4$ 的发光强度而没有进行详细的探索,甚至合成与商用绿色荧光粉可比拟荧光粉的报道亦很少。商用绿色荧光粉 $LaPO_4:Ce, Tb$ 采用高温固相反应,不仅合成温度高,加上需要还原气氛条件^[15],合成绿色荧光粉颗粒大小不均匀以及需要球磨,这样无疑增加大量的成本。因此,本文采用柠檬酸作为螯合剂,使用水热法成功合成 $BaWO_4:Tb$ 单分散的球形绿色荧光粉,其中球形颗粒具有高包覆密度和低散射光等优点,能够显著提高荧光粉的发光强度^[16,17],以及在 $BaWO_4$ 中成功实现了不同浓度 Tb^{3+} 离子的掺杂。并且对荧光粉发光性能进行研究。

2 实验部分

2.1 试剂

主要的化学试剂有: Tb_4O_7 (99.99%), $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (分析纯), $Ba(NO_3)_2$ (分析纯), $NaOH$ (分析纯), $C_6H_7O_8 \cdot H_2O$ (分析纯)。

2.2 $BaWO_4:Tb$ 绿色荧光粉的制备

首先将 0.1122 g 99.99% 的 Tb_4O_7 加入浓硝酸使其完全溶解,缓慢蒸发除去多余的硝酸,待冷却到室温后,加入 0.9931 g $Ba(NO_3)_2$ 以及各 0.5254 g 柠檬酸溶解在 40 ml 的去离子水形成混合溶液进行搅拌 30 min 为 A 组分。另称取 1.6492 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (分析纯)溶解在 40 ml 的去离子水中在室温下搅拌 20 min 为 B 组分。将组分 B 缓慢的加入到组分 A 中并在磁力搅拌器不断搅拌,用 $NaOH$ 溶液将得到悬浊液的 pH 值调至 8,继续搅拌 3 h 后移入 100 ml 的水热罐中在 180 °C 条件下水热 12 h。水热罐在室温下自然冷却,得到的白色沉淀物经离心分

离后在用去离子水和乙醇的混合溶液洗涤 3~4 次后,洗涤物在 80 °C 下干燥 4 h。其它 Tb^{3+} 掺杂浓度的荧光粉按照上述的方法合成。

2.3 仪器与测试条件

采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪测定样品的晶体结构。样品的形貌和颗粒大小使用荷兰 XL30 型扫描电子显微镜 (SEM) 来分析,并用电子探针显微分析仪结合能谱来检测 $BaWO_4:Tb$ 的成分。采用 Edingburgh FLS920 荧光光谱仪对样品的激发和发射光谱以及荧光寿命进行测试。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

图 1 显示了不同浓度的 Tb^{3+} 掺杂的 $BaWO_4$ 样品的 XRD 谱,不同 Tb^{3+} 掺杂 $BaWO_4$ 的 XRD 谱峰位置与具有四方相纯 $BaWO_4$ 的标准粉末衍射谱 (JCPDS No. 72-0746) 完全一致,具有相同的空间群即 $I41/a$,随着掺杂浓度的不断增大, Tb^{3+} 掺杂 $BaWO_4$ 荧光粉衍射峰的宽度略有加宽,表明晶体颗粒尺寸略有减小。

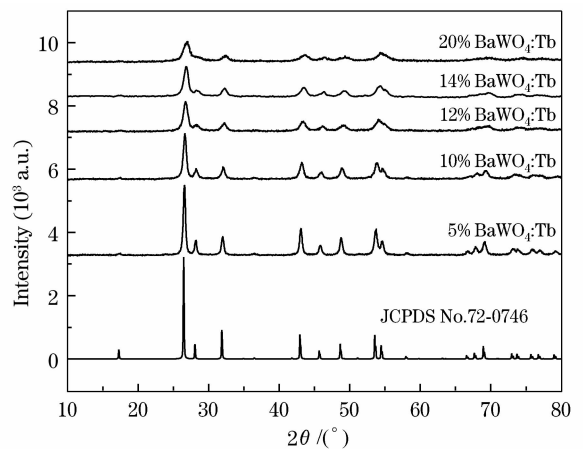


图 1 不同原子数分数 $BaWO_4:Tb$ 样品和标准 $BaWO_4$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns for $BaWO_4:Tb$ sample with different Tb^{3+} -doped fraction of atom number and the standard data for scheelite type $BaWO_4$ (JCPDS No. 72-0746)

图 2 所示为 $BaWO_4:Tb$ 荧光粉样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图像和 EDS 能谱。从图 2 中可以明显看出 $BaWO_4:Tb$ 荧光粉样品为单分散的球形颗粒,粒径大小为 2~4 μm 。随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加, $BaWO_4:Tb$ 荧光粉颗粒减小。这个结果与 XRD 的结果是一致的。其 EDS 能谱表明 $BaWO_4:Tb$ 荧光粉不存在 Na^+ 作为电荷补偿,而是形成空位来作为电荷补偿^[18],即 $3Ba^{2+} = 2Tb^{2+} + \square$ (\square

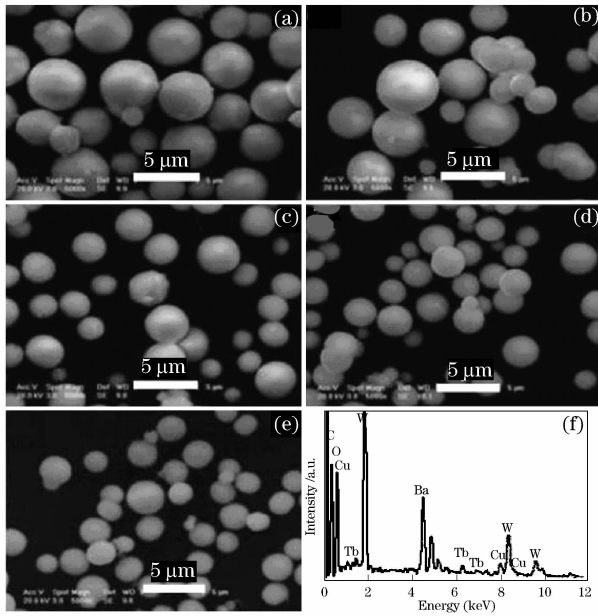


图 2 不同原子数分数 Tb 掺杂 BaWO₄ 扫描电镜(SEM)。(a),(b),(c),(d)和(e)分别为 5%, 10%, 12%, 14%, 20% 的 BaWO₄:Tb 扫描电镜和 EDS 能谱(f)

Fig. 2 SEM image and EDS of the BaWO₄:Tb sample with different Tb-doped fraction of atom number. (a) 5%, (b) 10%, (c) 12%, (d) 14%, (e) 20%, (f) EDS energy spectrum

代表 Ba²⁺ 格位的空位)。

图 3 所示为监测 Tb³⁺ 的 ⁵D₄ → ⁷F₅ (545 nm) 能级的不同掺杂浓度 BaWO₄:Tb 荧光粉样品的激发光谱。从图 3 中同样可以看出 BaWO₄:Tb 样品激发光谱存在从 220 nm 到 330 nm 宽谱带, 并在 265 nm 是最强的吸收峰, 其能量传递机理可能是 O²⁻ 的 2p 轨道吸收能量传递给 W⁶⁺ 的 5d 空轨道的能量一部分传递给 Tb³⁺ 离子^[19]。在长波段的发射中, 弱而

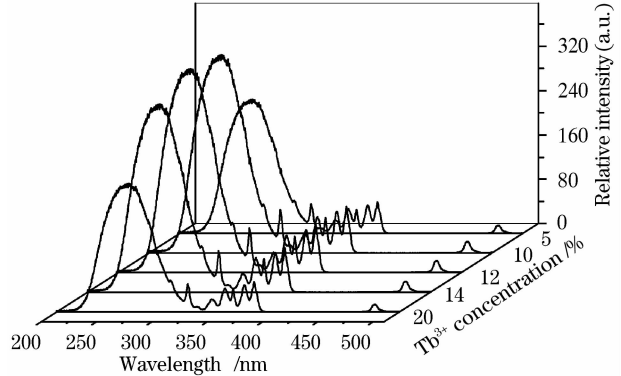


图 3 不同原子数分数 Tb 掺杂 BaWO₄ 样品的激发光谱 Fig. 3 Excitation spectra of BaWO₄:Tb sample with different doped fraction of atom number, monitoring the Tb³⁺ emission at 545 nm

尖的激发峰来自 Tb³⁺ 离子 f-f 跃迁。随着掺杂浓度的增加, 钨酸根激发峰增强, 当掺杂原子数分数超过 12%, 钨酸根激发峰反而下降。

图 4 所示为 254 nm UV 光的激发下 12% BaWO₄:Tb 荧光粉样品和商用绿色荧光粉 LaPO₄:Ce, Tb 的发射光谱。从图 4 可以看出 BaWO₄:Tb 荧光粉样品在 Tb³⁺ 离子的 ⁵D₄ → ⁷F₅ 能级发射很强 545 nm 绿光, 此发射光谱源于 Tb³⁺ 离子 4f⁸ 电子中 f-f 能级的跃迁, 例如: 蓝光区对应于 ⁵D₄ → ⁷F₆ 跃迁 (489 nm), 绿光区对应于 ⁵D₄ → ⁷F₅ 跃迁 (545 nm) 以及红光区对应于 ⁵D₄ → ⁷F₄ (588 nm) 和 ⁵D₄ → ⁷F₃ 跃迁 (622 nm), 最强的发射峰位于 Tb³⁺ 离子的 ⁵D₄ → ⁷F₅ 的发射即 545 nm 处。商用绿色荧光粉 LaPO₄:Ce, Tb 的发射光谱与 BaWO₄:Tb 荧光粉样品的发射光谱相似, 并在插图 (c) 和 (d) 中给出了 BaWO₄:Tb 和商用绿色荧光粉 LaPO₄:Ce, Tb 荧光粉在相同条件下拍得的发光照片, 从发光照片中可以明显的看出商用绿粉的光成分中黄光成分很多, 以致色纯度不好。从图 4 发射光谱中明显的看出黄光 588 nm 发射还比较强。从发射光谱中还明显的看出 12% BaWO₄:Tb 荧光粉 Tb³⁺ 离子从 ⁵D₃ 到 ⁷F_j (j=3, 4, 5, 6) 的发射没有监测到, 其原因是 Tb³⁺ 离子能级的交叉弛豫效应所致, 即 Tb³⁺ (⁵D₃) + Tb³⁺ (⁷F₆) → Tb³⁺ (⁵D₄) + Tb³⁺ (⁷F₀)^[20,21]。通过改变不同 Tb³⁺ 掺杂浓度来研究其最佳浓度, 但在发射光谱中发射峰的位置并没有因为 Tb³⁺ 浓度的改变而改变, 因此可以得出结论, Tb³⁺ 在 BaWO₄:Tb 荧光粉中所

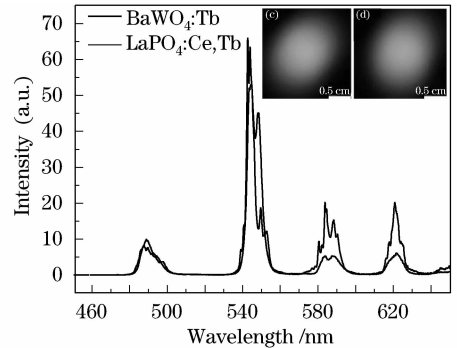


图 4 在 254 nm 光激发下 12% BaWO₄:Tb 和商用绿粉 LaPO₄:Ce, Tb 的发射光谱以及 450 W Xe 灯下的发光照片 (c) 和 (d)

Fig. 4 Emission spectra of 12% BaWO₄:Tb sample and commercial phosphor LaPO₄:Ce, Tb under 254 nm excitation. The insets (c) and (d) are color luminescence photos of BaWO₄:Tb and LaPO₄:Ce, Tb respectively

占据晶格位置,没有随着 Tb^{3+} 浓度改变而变化。

图 5 显示了不同掺杂浓度 $BaWO_4:Tb$ 样品发射光谱。从图 5 可以看到不同浓度发射光谱的发射峰的位置和峰形基本上相同,只是发光强度不相同。这进一步说明 Tb^{3+} 掺杂的 $BaWO_4$ 晶体中并没有随掺杂浓度的变化,而改变其晶格的位置。图 5 插图所示为 $BaWO_4:Tb$ 样品中 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的发射峰强度随着 Tb^{3+} 浓度的变化的情况,从图中明显看出 $BaWO_4:Tb$ 样品随着 Tb^{3+} 原子数分数从 1% 到 12% 时,发射峰强度不断增强,掺杂原子数分数大于 12% 之后发射峰强度反而下降,这是由于浓度猝灭效应引起的结果。因此, $BaWO_4:Tb$ 荧光粉的最佳掺杂原子数分数为 12%。

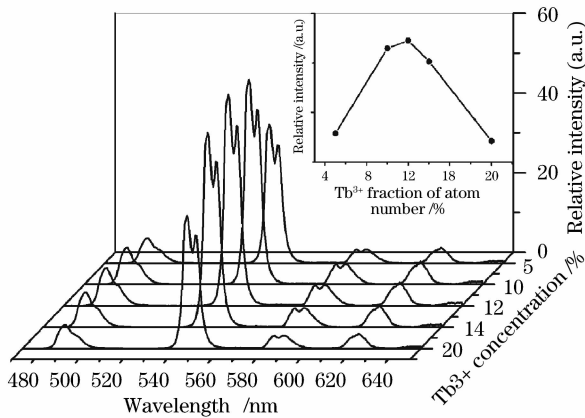


图 5 不同掺杂浓度 $BaWO_4:Tb$ 样品发射谱和绿光的发射峰强度随着 Tb^{3+} 原子数分数的变化曲线

Fig. 5 Emission spectra and the photoluminescence emission intensity (integrated intensity of $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) of Tb^{3+} ions as a function its doping fraction of atom number in $BaWO_4$ host

图 6 显示了 12% $BaWO_4:Tb$ 中 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) 能级的荧光衰减曲线, $BaWO_4:Tb$ 荧光粉样品采用双指数衰减 ($I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$) (τ_1 和 τ_2 是快衰减和慢衰减的荧光寿命, A_1 和 A_2 是拟合参数) 拟合,在荧光衰减曲线中双指数衰减拟合的原因可能是由于 Tb^{3+} 在 $BaWO_4:Tb$ 荧光粉中存在两个发光中心(表面位置和晶格位置)。其短寿命来自表面位置,由于表面位置吸附声子能量大羟基导致快衰减;而长寿命来自晶格位置,由于晶格位置处于稳定晶场环境影响。这一现象已经在具有相同结构的 $Yb:Er:PbWO_4$ 纳米晶中发现^[22]。因此采用双指数拟合 $BaWO_4:Tb$ 荧光粉样品 Tb^{3+} 的荧光寿命,其平均寿命由公式 $\tau = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$ ^[21] 计算,结果为 1.062 ms。

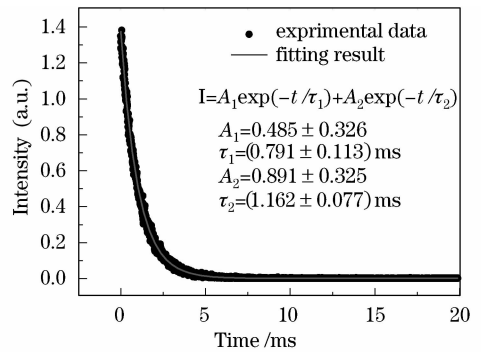


图 6 12% $BaWO_4:Tb$ 样品中 Tb^{3+} 的 5D_4 能级的荧光衰减曲线

Fig. 6 Luminescence decay curve of 5D_4 state of 12% $BaWO_4:Tb$

采用加入柠檬酸作为螯合剂,运用水热法合成方法制备不同浓度 $BaWO_4:Tb$ 单分散球形绿色荧光粉,水热温度和时间分别为 180 °C 和 12 h。结合 EDS 能谱明显的看出,在 $BaWO_4:Tb$ 样品中不存在 Na^+ 作为电荷补偿,而是通过形成空位来作为电荷的平衡。 $BaWO_4:Tb$ 样品的激发光谱显示出很强的从 WO_4^{2-} 向 Tb^{3+} 离子的能量传递,并且在 UV 光的激发下,其发射光谱中在绿光区有很强 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 能级跃迁)的发射峰,以及 $BaWO_4:Tb$ 荧光粉的最佳掺杂原子数分数为 12%。由于其绿色荧光粉的合成方法简单,发光性能与商用绿色荧光粉 $LaPO_4:Ce, Tb$ 荧光粉相当,因此开发铽掺杂的钨酸钡绿色荧光粉具有潜在的应用价值,有望成为新一代的绿色荧光粉。

参 考 文 献

- 1 C. R. Ronda. Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays [J]. *J. Lumin.*, 1997, **72**~**74**: 49~54
- 2 T. Justel, H. Nikol, C. Ronda. New developments in the field of luminescent materials for lighting and Displays [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**(22): 3084~3103
- 3 Meng Qingyu, Chen Baojiu, Zhao Xiaoxia *et al.*. 4f5d transition and energy transfer of Tb^{3+} doped Y_2O_3 nanocrystalline [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(2): 295~301
孟庆裕,陈宝玖,赵晓霞等. Tb^{3+} 掺杂 Y_2O_3 纳米晶体中 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
- 4 Chen Qianhuo, Zhang Wengong. Preparation and luminescence properties of the coordinated nano europium oxide colloids [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(7): 1912~1917
陈前火,章文贡. 修饰纳米氧化铕溶胶的制备及荧光特性研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(7): 1912~1917
- 5 Yao Lianzeng. Studies on spectral properties of $Na_5Tb(WO_4)_4$ luminescent crystal [J]. *Chinese J. Lasers*, 1991, **18**(10): 796~800
姚连增. $Na_5Tb(WO_4)_4$ 晶体的光谱特性研究[J]. *中国激光*, 1991, **18**(10): 796~800

- 6 M. Czaja, S. Bodyl, P. Gluchowski. Luminescence properties of rare-earth ions in fluorite, apatite and scheelite minerals [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2008, **451**(1~2): 290~292
- 7 M. V. Nazarov, D. Y. Jeon, E. J. Popovici *et al.*. Optical lines in europium-terbium double activated calcium tungstate phosphor [J]. *Phys. Lett. A*, 2004, **330**(3~4): 291~298
- 8 S. Ding, X. Zhang, Q. Wang. Highly efficient Raman frequency converter with strontium tungstate crystal [J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 2006, **42**(1~2): 78~84
- 9 H. T. Shi, L. M. Qi, J. M. Ma *et al.*. Polymer-directed synthesis of penniform BaWO₄ nanostructures in reverse micelles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(12): 3450~3451
- 10 S. Kwan, F. Kim, J. Akana *et al.*. Synthesis and assembly of BaWO₄ nanorods [J]. *Chem. Commun.*, 2001, **5**: 447~448
- 11 J. K. Liu, Q. S. Wu, Y. P. Ding. Controlled synthesis of different morphologies of BaWO₄ crystals through biomembrane/organic-addition supramolecule templates [J]. *Crystal Growth&Design*, 2005, **5**(2): 445~449
- 12 B. Xie, Y. Wu, Y. Jiang *et al.*. Shape-controlled synthesis of BaWO₄ crystals under different surfactants [J]. *J. Cryst. Growth.*, 2002, **235**: 283~286.
- 13 F. Zhang, S. P. Yang, H. M. Chen *et al.*. The effect of an anionic starburst dendrimer on the crystallization of BaWO₄ under hydrothermal reaction conditions [J]. *J. Cryst. Growth*, 2004, **267**(3~4): 569~573
- 14 H. T. Shi, L. M. Qi, J. M. Ma *et al.*. Polymer-directed synthesis of penniform BaWO₄ nanostructures in reverse micelles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(12): 3450~3451
- 15 N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato *et al.*. Green-luminescent (La,Ce)PO₄:Tb phosphors for small size fluorescent lamps [J]. *J. Lumin.*, 1991, **48~49**: 893~897
- 16 H. Wang, C. K. Lin, X. M. Liu *et al.*. Monodisperse spherical core-shell-structured phosphors obtained by functionalization of silica spheres with Y₂O₃:Eu³⁺ layers for field emission displays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(18): 181907
- 17 G. Z. Li, Z. L. Wang, Z. W. Quan *et al.*. Growth of highly crystalline CaMoO₄:Tb³⁺ phosphor layers on spherical SiO₂ particles via sol-gel process: structural characterization and luminescence properties [J]. *Crystal Growth&Design*, 2007, **7**(9): 1797~1802
- 18 H. Hosono, T. Kawazoe, H. Kawazoe *et al.*. Long lasting phosphorescence properties of Tb³⁺-activated reduced calcium aluminate glasses [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1998, **10**(42): 9541~9547
- 19 C. A. Kodaira, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto. Luminescence investigation of Eu³⁺ ion in the RE₂(WO₄)₃ matrix (RE=La and Gd) produced using the Pechini method [J]. *J. Solid State Chem.*, 2003, **171**(1~2): 401~407
- 20 Y. Tian, W. H. Cao, X. X. Luo *et al.*. Preparation and luminescence property of Gd₂O₂S:Tb X-ray nano-phosphors using the complex precipitation method [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2007, **433**(1~2): 313~317
- 21 P. Y. Jia, J. Lin, M. Yu. Sol-gel deposition and luminescence properties of LiYF₄:Tb thin films [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122~123**: 134~136
- 22 Q. L. Dai, H. W. Song, X. G. Ren *et al.*. Structure and upconversion luminescence of hydrothermal PbWO₄:Yb, Er powders [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112** (49): 19694~19698