

燃烧法制备 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶及其发光性质研究

王庆凯, 王殿元, 郭艳艳, 吴杏华, 常章用, 罗江龙

(九江学院, 江西 九江 332005)

摘要: 以甘氨酸作燃烧剂采用燃烧法制备 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶粉末。用 X 射线衍射仪 (XRD)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和荧光分光光度计对 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶的相结构、形貌和发光性质进行研究。结果表明: 所得到的纳米晶粒度均匀、结晶完好, 属于立方萤石结构。发光光谱的测试表明: Tb^{3+} 呈现其特征绿色发射, 最强峰位于 542 nm 处。 Tb^{3+} 的掺杂摩尔浓度在 0.5%~6% 的范围内, 3% 为最佳掺杂浓度。

关键词: $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶, 燃烧合成, 光致发光

中图分类号: O482.31

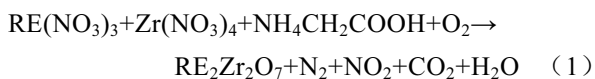
文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2250-03

稀土锆酸盐 ($RE_2Zr_2O_7$) 可以用来作为高温热元件、氧化物催化剂、热屏蔽涂层、发光基质材料等, 它具有较高的化学稳定性、高熔点、相对较低的传导温度、优良的离子导电性能。 $Y_2Zr_2O_7$ 作为稀土锆酸盐, 是一种优良的发光基质材料^[1]。在掺杂 Tb^{3+} 离子以后, 有可能作为绿色荧光粉, 但相关研究尚未见报道。目前, 制备纳米材料的方法有很多种, 如: 燃烧法^[2]、共沉淀法、溶胶-凝胶法^[3]、水热法等。其中, 燃烧法所制备的纳米粉末具有颗粒度小、比表面积大、化学纯度高等优点^[4-7]。本实验采用燃烧法制备 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶粉末。并对粉末的相结构、形貌和发光性质进行了研究。

1 实验

将 Y_2O_3 、 Tb_4O_7 (纯度分别为 99.99%、99.95%) 分别溶于硝酸配成 $Y(NO_3)_3$ 和 $Tb(NO_3)_3$ 溶液; 将 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ (纯度为 99.3%) 溶于去离子水配成溶液。按照一定的比例取适量的 $Y(NO_3)_3$ 、 $Tb(NO_3)_3$ 、 $Zr(NO_3)_4$ 和甘氨酸的水溶液放在坩埚中混合均匀, 放在电炉上加热。随着水分的蒸发, 溶液逐渐变为粘稠状, 并开始产生气泡。当水分基本蒸干时, 体系温度急剧上升, 达到反应的点火温度后开始燃烧, 反应持续几秒钟后获得最终产物。反应的方程式为:



式中, RE 代表 Y 和 Tb。通过调节甘氨酸和硝酸根离子的比例, 可以控制产物的粒度。本实验所采用的甘氨酸与硝酸根离子 (NO_3^-) 的比 $G/N=0.36$, 于 1000 °C 退火处理 1 h。 Tb^{3+} 的掺杂摩尔浓度分别为 0.5%, 1%,

3%, 5%, 6%。

样品的相结构采用日本岛津 SHIMADZU XD-D1 全自动 X 射线粉末衍射仪测定。产物形貌采用日本日立 H-700 高分辨透射电子显微镜分析。激发光谱和发射光谱采用日立 F-4500 荧光分光光度计测量。所有测量均在室温下进行。

2 结果和讨论

2.1 结构特征

图 1 是甘氨酸与硝酸根离子 (NO_3^-) 的比 $G/N=0.25\sim 0.55$, 在 700~1000 °C 退火 1 h 后 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 的 X 射线衍射图谱。各衍射峰位置与 JCPDS No.80-0471 一致, 表明所得样品为萤石结构。甘氨酸比例较高 $G/N=0.55$ 时, 燃烧反应剧烈, 温度较高, 以至于生成的前驱物颗粒发生团聚, 比表面积较小, 反应化学能降低, 在相同条件下处理较难以生成 $Y_2Zr_2O_7$;

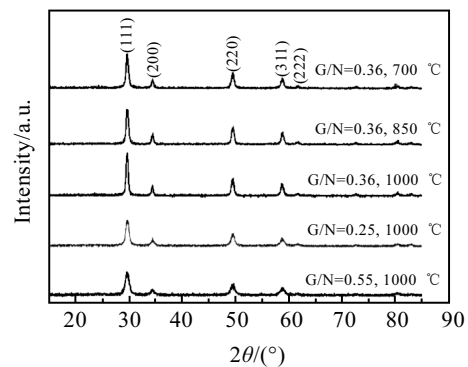


图 1 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ nanocrystal

收到初稿日期: 2008-11-27; 收到修改稿日期: 2009-09-14

作者简介: 王庆凯, 男, 1981 年生, 硕士, 讲师, 九江学院理学院, 江西 九江 332005, 电话: 0792-8337198, E-mail: 79792239@163.com

甘氨酸比例较低 $G/N=0.25$ 时，燃料不足，燃烧过程的热量不足以使反应完全进行。本实验所采用的 G/N 比为 0.36 。燃烧产物在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理已经形成 $Y_2Zr_2O_7$ 相，随着处理温度的升高，衍射峰增强，结晶程度有所提高，但变化较为缓慢。其原因可能是因为燃烧产物为多孔泡沫状聚集体，颗粒或晶粒之间都有一定的空隙，对晶体和颗粒的长大有较大的阻碍作用。

利用谢乐公式 $D = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta}$ 估算得到样品的晶粒大小。

计算结果表明，所得到的 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 晶粒尺寸大约为 20 nm 。图 2 是 $G/N=0.36$ ，在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 1 h 后 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 的高分辨透射电子显微镜照片。从中可知，样品结晶完好，颗粒尺寸在 20 nm 左右，与谢乐公式估算结果一致。

2.2 光谱特性

图 3 为 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶的室温激发光谱。 278 nm 为最强激发峰，归属于 Tb^{3+} 离子的 $4f-5d$ 激发，能有效吸收能量。图 4 为 $Y_2Zr_2O_7$ 纳米晶的室温发射光谱。从图中可以看出： Tb^{3+} 呈现其特征绿色发射，主发射峰位于 542 nm 处。

图 4 的 Tb^{3+} 离子发射光谱中， $488, 542$ (最强), $588, 621\text{ nm}$ 分别对应于 Tb^{3+} 离子 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J=6,5,4,3)$ 的跃迁发射。一般在室温下 $^5D_4 \rightarrow ^7F_1, ^7F_2$ 跃迁难以观

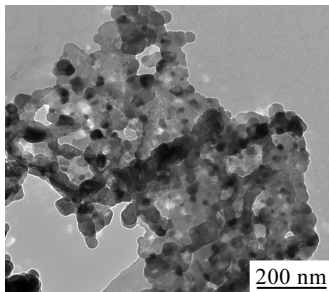


图 2 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶的 TEM 形貌

Fig.2 TEM image of $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ nanocrystal

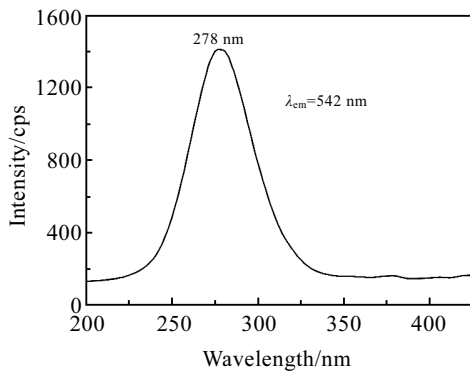


图 3 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶的激发光谱

Fig.3 Excitation spectrum of $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ nanocrystal

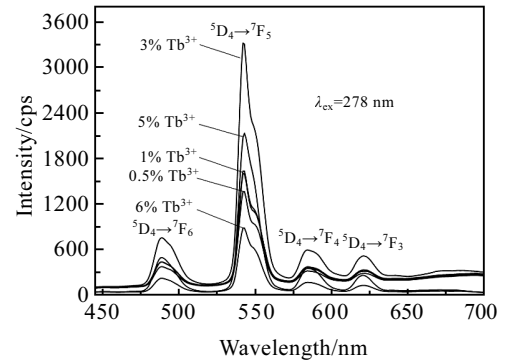


图 4 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶的发射光谱

Fig.4 Emission spectra of $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ nanocrystal

测到。另外在 $0.5\% \sim 6\% Tb^{3+}$ 掺杂的 $Y_2Zr_2O_7$ 样品中均未观测到 5D_3 能级的发光。这说明了在该体系中，能级 5D_3 和 5D_4 间的无辐射弛豫过程很显著。

还研究了 Tb^{3+} 在 $Y_2Zr_2O_7$ 纳米晶中的浓度猝灭效应。实验表明，随着 Tb^{3+} 离子掺杂浓度增加，发现浓度猝灭效应。 Tb^{3+} 的掺杂摩尔浓度在 $0.5\% \sim 6\%$ 的范围内， $3\% Tb^{3+}$ 掺杂发光强度最强。

3 结 论

- 1) 以甘氨酸作燃烧剂，采用燃烧法可以制备 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶。
- 2) 在 G/N 比为 0.36 的条件下制备的样品经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火热处理得到萤石结构的 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶，晶粒尺寸约为 20 nm 。
- 3) $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶的发射主峰位于 542 nm ，来源于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 电偶跃迁， 542 nm 发射的激发光谱主峰位于 278 nm ，属于 Tb^{3+} 的 $4f-5d$ 激发，能有效吸收能量。 $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ 纳米晶可认为是一种优良的绿色荧光粉。

参考文献 References

[1] Dhas N A, Patil K C. *Journal of Materials Chemistry*[J], 1993, 3(12): 1289
 [2] Xu Mei(徐 美), Zhang Weiping(张慰萍), Jiang Yin(江 寅) et al. *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2005, 26(5): 582
 [3] Lin Cuikun(林崔昆), Yu Min(于 敏), Pang Maolin(逢茂林) et al. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2005, 23(3): 266
 [4] Shi Shikao(石士考), Wang Jiye(王继业). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2002, 18(4): 431
 [5] Zhang Maofeng(张茂峰), Meng Jianxin(孟建新), Liu Ying-

- liang(刘应亮) *et al. Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2007, 27(2): 232
- [6] Yu Lixin(于立新), Song Hongwei(宋宏伟), Liu Zhongxin(刘钟馨) *et al. Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2005, 26(3): 369
- [7] Han Xiumei(韩秀梅), Lin Jun(林君), Li Zhe(李哲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S1): 866

Combustion Synthesis and Photoluminescence of $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ Nano-Phosphors

Wang Qingkai, Wang Dianyuan, Guo Yanyan, Wu Xinghua, Chang Zhangyong, Luo Jianglong
(Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

Abstract: $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ nano-phosphors were fabricated by combustion synthesis method using glycine as incendiary agent. X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and fluorescence spectrometer were used to characterize the phase structure, surface morphology and luminescence property of $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ nano-phosphors. The results show that the prepared samples have uniform crystallinity and fine crystalline, with a cubic fluorite structure. Typical Tb^{3+} emission peaks were observed in the fluorescence spectra and the strongest emission at about 542 nm with green color corresponded to the $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ transition. The doping concentration of Tb^{3+} was in the range of 0.5%-6%, with the optimum of 3%.

Key words: $Y_2Zr_2O_7:Tb^{3+}$ nano-phosphors; combustion synthesis; photoluminescence

Biography: Wang Qingkai, Master, Lecturer, College of Science, Jiujiang University, Jiujiang 332005, P. R. China, Tel: 0086-792-8337198, E-mail: 79792239@163.com