

# 铽离子掺杂锆酸钡粉体制备及其光学性能研究

杨雨佳, 王 晶, 何慧芬

(大连交通大学 辽宁省无机超细粉体制备及应用重点实验室, 大连 116028)

**摘 要:** 采用水热法合成了不同铽离子掺杂量的  $\text{BaZrO}_3$  粉体, 采用 XRD、SEM、FTIR、荧光光谱仪等检测方法对样品的结构、形貌及光学性能进行表征。对部分水热产物进行煅烧处理, 研究温度对其发光性能的影响。结果表明, 水热产物均为立方钙钛矿结构, 铽离子掺杂进入  $\text{BaZrO}_3$  晶格, 占据 B 位 Zr 的位置。样品的微观形貌为粒度分布较为均匀的球体。不同铽掺杂量得到的  $\text{BaZrO}_3$  球体在 244 nm 光激发下均观察到了来自基体的宽带发射和  $\text{Tb}^{3+}$  的特征发射峰, 且在  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂浓度为 5mol% 附近峰值最大。温度对发光性能影响显著, 随着煅烧温度的升高, 发光强度逐渐减弱。

**关 键 词:** 锆酸钡; 铽掺杂; 光学性能; 猝灭

中图分类号: TB321 文献标识码: A

## Synthesis and Luminescence Properties of $\text{Tb}^{3+}$ Doped $\text{BaZrO}_3$ Powders

YANG Yu-Jia, WANG Jing, HE Hui-Fen

(Liaoning Key Laboratory for Fabrication and Application of Superfine Inorganic Powders, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

**Abstract:**  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{BaZrO}_3$  powders at different  $\text{Tb}^{3+}$  concentrations were synthesized by hydrothermal method. The structure, morphology and luminescence properties of the synthesized materials were examined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectrum (FTIR) and fluorescence spectrometer, respectively. Parts of hydrothermal products were calcinated to study the effect of temperature on luminescence properties. Analysis results showed that Tb was successfully introduced into the lattice and replaced Zr at B site of perovskite. It was remarkable that all the samples had similar morphology, which was composed of evenly distributed spheres. The broadband emission peaks of the host and the typical emission peaks of  $\text{Tb}^{3+}$  were observed in the  $\text{BaZrO}_3$  doped with  $\text{Tb}^{3+}$  under 244 nm excitation, and these peaks reach the maximum at  $\text{Tb}^{3+}$  ion content of 5mol%. Temperature had significant influence on their photoluminescence properties. With the calcination temperature increase, the luminescent intensity of  $\text{Tb}^{3+}$  doped samples was decreased.

**Key words:** barium zirconate; Tb-doped; optical properties; quenching

钙钛矿型锆酸钡因具有较高的熔点, 良好的机械性能及物理、化学稳定性, 在固体氧化物燃料电池、质子导体、氢气传感器、光催化剂、光电子器件等方面得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>, 但目前关于锆酸钡用于荧光体基质材料的研究仍处于实验探索阶段。具

有钙钛矿结构的锆酸钡易于在 B 位掺杂, 而稀土离子具有独特的发光特性, 是一类重要的激活离子。因此结合二者的优势, 制备出稀土离子掺杂的锆酸钡发光材料日益引起研究者的关注。目前的研究主要集中在  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  掺杂锆酸钡的荧光

收稿日期: 2015-06-12; 收到修改稿日期: 2015-07-29

基金项目: 国家自然科学基金(51274052) National Natural Science Foundation of China(51274052)

作者简介: 杨雨佳(1989-), 女, 硕士研究生. E-mail: 13614086496@163.com

通讯作者: 王 晶, 教授. E-mail: wangjing@djtu.edu.cn

性能方面<sup>[3-7]</sup>, 对于铽离子掺杂锆酸钡粉体的制备及性能研究尚未见报道。

稀土离子掺杂锆酸钡粉体的合成方法也是此领域研究的另一个热点, 主要以传统的高温固相法为主<sup>[3-4]</sup>, 近年来又出现了溶胶-凝胶法<sup>[8]</sup>、热液微波法<sup>[9]</sup>和水热法<sup>[5]</sup>等。传统的高温固相法合成温度高, 能耗大, 粉体颗粒团聚严重。大部分液相法存在操作工艺复杂, 环境污染严重等缺陷。相较固相法和其它液相法而言, 水热法则具有合成温度低、产物物相纯度高、分散性好、晶型发育好、形貌可控、操作简便等优势。因此, 本研究探索采用水热法合成不同铽离子掺杂量的 BaZrO<sub>3</sub> 粉体, 并探讨铽离子掺杂量及煅烧温度对其发光性能的影响机理。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

实验所用原料为八水合氧氯化锆(国药集团化学试剂有限公司)、硝酸钡(天津市光复科技发展有限公司)、六水合硝酸铽(上海帝阳化工有限公司)、氢氧化钾(天津市大茂化学试剂厂)、无水乙醇(天津市恒兴化学试剂制造有限公司)以及实验室自制的去离子水。

### 1.2 样品制备

将 6.72 g 氧氯化锆和 5.99 g 硝酸钡加入到 12.5 mL 去离子水中, 搅拌均匀后, 加入 50 mL 浓度为 14 mol/L 的氢氧化钾溶液并继续搅拌约 30 min, 倒入容积为 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中。将反应釜置于 180 °C 烘箱中保温 24 h 后, 水冷至室温, 分别用去离子水、无水乙醇洗涤样品数次, 离心分离后置于 60 °C 烘箱中干燥, 即得到纯白色锆酸钡粉末。铽离子掺杂锆酸钡是按 Tb: Zr: Ba 摩尔比为  $x: (100-x): 110$  的比例将硝酸铽加入到反应混合液中, 其它制备过程同上, 所得样品颜色偏黄。再将部分掺杂样品进行煅烧处理。

### 1.3 样品表征

采用荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪对产物的晶相结构进行表征(CuK $\alpha$  辐射,  $\lambda=0.15418$  nm)。利用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜及德国卡尔蔡司公

司生产的 SUPRA 55 型场发射扫描电镜观察产物的微观形貌和颗粒尺寸。采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Frontier FT-IR 型傅立叶变换红外光谱仪测试产物的 FTIR 光谱。采用日本 Hitachi 公司生产的 F-7000 型荧光光谱仪在室温下测定产物的激发和发射光谱, 激发光源为 150 W 的 Xe 灯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同铽离子掺杂量及煅烧温度下粉体的物相变化

图 1 给出了不同铽离子掺杂量 BaTb<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 样品的 XRD 图谱。当铽离子掺杂量小于 3mol% 时, 样品的 XRD 图谱与纯 BaZrO<sub>3</sub>(JCPDS 06-0399)标准衍射峰一致, 可知产物为立方钙钛矿结构。衍射峰强度较高, 峰形尖锐, 表明样品具有较高的结晶度。当铽掺杂量为 5mol% 时, 在 16.3°和 28.3°处出现了微弱的 Tb(OH)<sub>3</sub> 杂相衍射峰。提高铽离子掺杂量至 6mol% 时, Tb(OH)<sub>3</sub> 杂相峰增强。由图 1(II)可以看出, 随着 Tb<sup>3+</sup>掺杂量的增大, 样品(200)晶面的衍射峰向小角度移动, 由布拉格公式可知, 随 Tb<sup>3+</sup>的掺入量增大, (200)晶面间距增大。

表 1 为计算所得不同铽离子掺杂量样品的晶胞参数。未掺杂 Tb<sup>3+</sup>时,  $a=0.420171$  nm, 随着铽离子掺杂量的增加, 晶胞参数逐渐增大, 这是由于

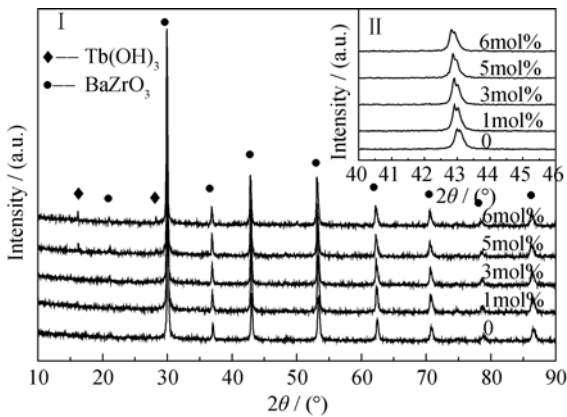


图 1 不同铽离子掺杂量 BaTb<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 样品的 XRD 图谱(I) 和(200)晶面衍射峰的放大图谱(II)

Fig. 1 XRD patterns of BaTb<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> samples ( I ) and magnified diffraction peak of (200) crystals face ( II )

表 1 不同铽离子掺杂量 BaTb<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 样品的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of BaTb<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> samples with different concentrations

Tb <sup>3+</sup> ion content/mol%	0	1	3	5	6
Lattice parameter, <i>a</i> /nm	0.420171	0.420645	0.420840	0.421319	0.421313

$\text{Tb}^{3+}$  进入了  $\text{BaZrO}_3$  晶格内部造成的。当掺杂量达到 5mol% 时, 尽管出现了微量的  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  杂相, 但此时晶胞参数达到最大, 继续增大掺杂量到 6mol%, 晶胞参数基本不变, 说明掺杂量为 5mol% 时可掺入  $\text{BaZrO}_3$  晶格中的铽离子已经饱和。计算所得晶胞参数的变化与上述 XRD 分析结果一致。对比元素周期表中的离子半径 ( $R_{\text{Tb}^{3+}}=0.0923 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{Zr}^{4+}}=0.072 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{Ba}^{2+}}=0.135 \text{ nm}$ ) 可知,  $\text{Tb}^{3+}$  的半径与  $\text{Zr}^{4+}$  的半径相近, 根据半径相近易取代的原则,  $\text{Tb}^{3+}$  应占据 B 位  $[\text{ZrO}_6]$  八面体中  $\text{Zr}^{4+}$  的位置。

图 2 给出了铽离子掺杂量为 5mol% 的水热产物煅烧后得到的 XRD 图谱。经高温煅烧后样品的 XRD 图谱与纯  $\text{BaZrO}_3$  (JCPDS 06-0399) 的标准衍射峰一致, 且未出现  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  及  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  相衍射峰, 由此进一步说明  $\text{Tb}^{3+}$  已进入  $\text{BaZrO}_3$  晶胞中。对比不同温度煅烧产物的 XRD 图谱可以看出, 随着煅烧温度的升高, 衍射峰强度不断增强, 表明样品的结晶度越来越高。此外, 随煅烧温度的升高, 样品的衍射峰向大角度发生明显的移动(见图 2(II))。这是由于高温使得晶体内部更为致密, 造成了晶面间距的收缩。计算所得晶胞参数(表 2)随温度的升高而减小也验证了这一点。

## 2.2 铽离子掺杂量及煅烧温度对粉体微观形貌的影响

图 3 为不同铽离子掺杂量所得  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  样品的 SEM 照片。由图可以看出, 不同掺杂量下均可得到表面光滑的球体。未掺杂的  $\text{BaZrO}_3$  粉体的平均

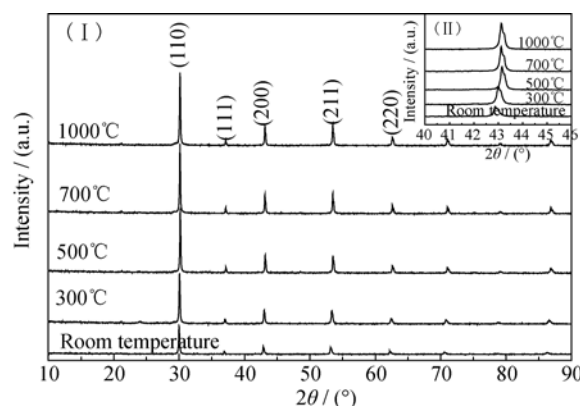


图 2 不同煅烧温度下  $\text{BaTb}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$  样品的 XRD 衍射图谱 (I) 和 (200) 晶面衍射峰的放大图谱 (II)

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{BaTb}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$  samples (I) and magnified diffraction peak of (200) crystals face (II)

粒径在  $0.38 \mu\text{m}$  左右。随着铽离子的掺入, 颗粒尺寸明显增大。当铽离子掺杂量为 1mol% 时, 球体颗粒尺寸较为均匀, 约为  $0.64 \mu\text{m}$  左右(图 3(b)); 之后随铽掺杂量增大, 产物中出现粒径较大的球体, 个别球体尺寸接近  $1.5 \mu\text{m}$ 。

图 4 是铽离子掺杂量为 5mol% 的水热产物煅烧后的 SEM 照片。如图所示, 经  $300^\circ\text{C}$  煅烧后球体结构未发生明显改变, 由局部放大照片可以看出, 球体表面粗糙, 且有大小均匀的纳米颗粒出现(图 4(a))。经  $500^\circ\text{C}$  煅烧后, 球体表面的纳米颗粒变小, 部分球体表面出现凹坑(图 4(b))。煅烧温度达到  $700^\circ\text{C}$  时, 球体表面的纳米颗粒消失, 进一步升高温度到  $1000^\circ\text{C}$ , 大部分球体出现凹坑, 并发生团聚(图 4(c, d))。

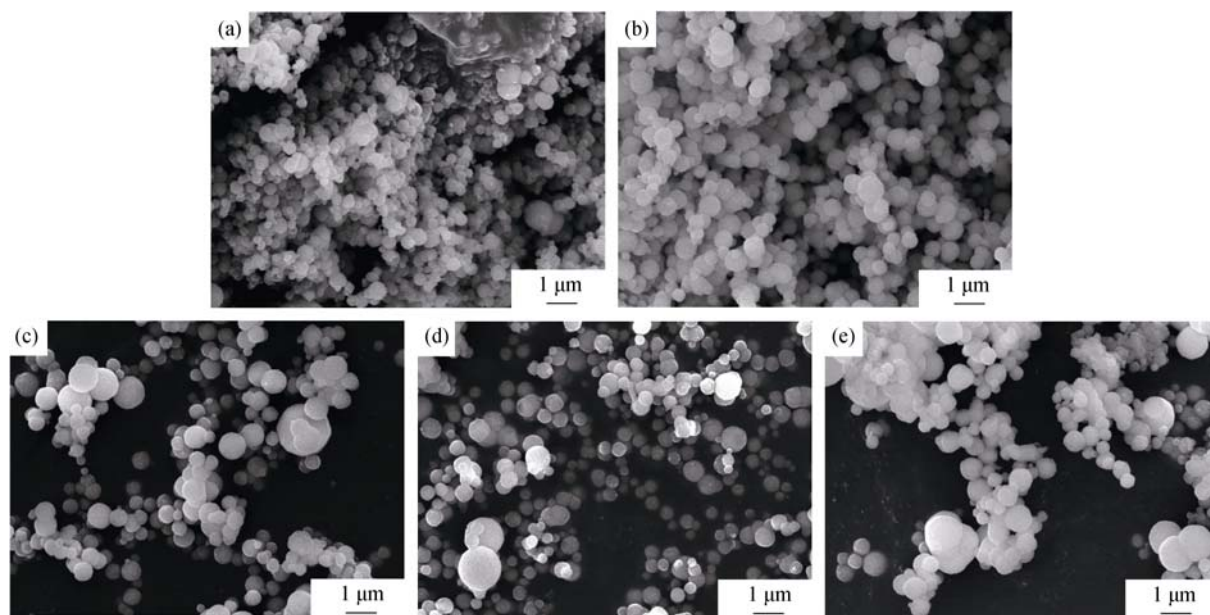


图 3  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  样品 ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.06$ ) 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of samples of (a)~(e) assigned to  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.06$ ), respectively

表 2 不同煅烧温度下  $\text{BaTb}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$  样品的晶胞参数Table 2 Lattice parameters of  $\text{BaTb}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$  samples calcined at different temperatures

Calcination temperature / °C	Room temperature	300	500	700	1000
Lattice parameter, $a/\text{nm}$	0.421319	0.420105	0.418911	0.418974	0.419034

### 2.3 不同铽离子掺杂量及煅烧温度下粉体的红外分析

图 5 为不同铽离子掺杂量  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  样品在常温下  $1000\sim 400\text{ cm}^{-1}$  范围内的红外光谱图。由图可以看出, 不同掺杂量的样品均在  $500\sim 600\text{ cm}^{-1}$  范围内有很强的吸收峰。根据 Ostos 和 Kumar 等<sup>[10-11]</sup> 的研究,  $400\sim 750\text{ cm}^{-1}$  对应于  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构中 B 位 M-O 键的伸缩振动。

随着铽含量的增加, 该波段的红外吸收峰向高波数方向移动, 即出现了蓝移, 当掺杂量为 4mol% 时达到最大。然而继续增大掺杂量, 红外吸收峰则开始红移。

红外光谱吸收峰移动的实质是分子振动频率的变化, 而分子振动频率(用波数表示)的大小由式(1)<sup>[12]</sup> 决定:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (1)$$

式中,  $\nu$  为分子振动频率,  $c$  为光速,  $\mu$  为折合相对原子质量,  $f$  为化学键力常数。

进一步可得到:

$$\frac{\nu_{\text{Zr-O}}^{\text{B}}}{\nu_{\text{M-O}}^{\text{BTZ}}} = \left[ \frac{\mu_{\text{M-O}}}{\mu_{\text{Zr-O}}} \cdot \frac{f_{\text{Zr-O}}^{\text{B}}}{f_{\text{M-O}}^{\text{BTZ}}} \right]^{1/2} \quad (2)$$

式中, B= $\text{BaZrO}_3$ , BTZ= $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ 。对于 BTZ 化合物有两个 B 位金属离子, 式(2)可表示为:

$$\frac{\nu_{\text{Zr-O}}^{\text{B}}}{\nu_{\text{M-O}}^{\text{BTZ}}} = \left[ k \cdot \frac{f_{\text{Zr-O}}^{\text{B}}}{f_{\text{M-O}}^{\text{BTZ}}} \right]^{1/2} \quad (3)$$

式中,

$$k = \frac{(1-x)\mu_{\text{Zr-O}} + x \cdot \mu_{\text{Tb-O}}}{\mu_{\text{Zr-O}}} \quad (4)$$

若  $x>0$ ,  $k$  一定大于 1, 又因为红外吸收峰先蓝移后红移, 则  $f$  必然随  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂量的增加先增大后减小。

对于理想钙钛矿结构, 理论上, 容许因子<sup>[13]</sup> 可表示为:

$$t = \frac{R_{\text{O}} + R_{\text{A}}}{\sqrt{2}(R_{\text{O}} + R_{\text{B}})} \quad (5)$$

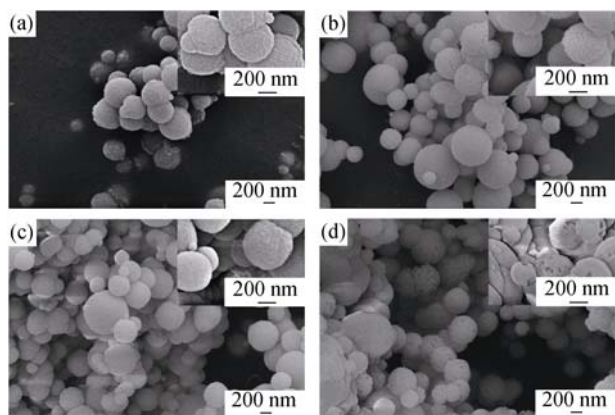
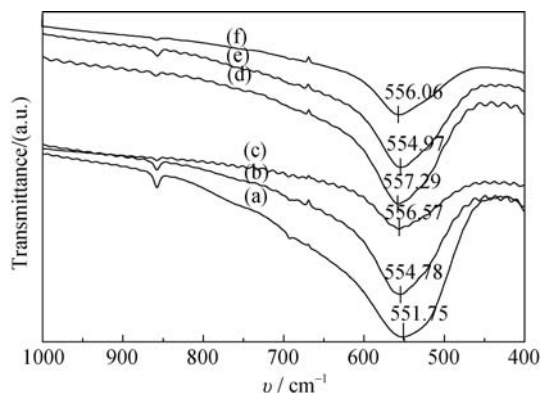
式中,  $R_{\text{O}}$  为  $\text{O}^{2-}$  的有效半径<sup>[14]</sup> ( $0.140\text{ nm}$ ),  $R_{\text{A}}$  和  $R_{\text{B}}$  分别为 A、B 位的离子有效半径。一般而言,  $t$  的取值在  $0.77\sim 1.10$  范围内, 在接近 1.0 的时候, 化合物非常接近理想钙钛矿结构<sup>[13]</sup>。由于铽离子掺杂浓度在  $0\sim 6\%$  范围内, 可得  $0.9982 \leq t \leq 1.0039$ ,  $t$  值非常接近 1, 故可将本文中掺杂铽离子的锆酸钡近似看做理想钙钛矿结构, 可用公式(5)对其进行分析。当  $t=1$  时, 所得的钙钛矿结构是理想对称的, 此时为最密堆积, 离子间作用力最强, 结构最稳定, 化学键力常数  $f$  达到最大值<sup>[10]</sup>。对于  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  结构, (5) 式可写为:

$$t = \frac{R_{\text{O}} + R_{\text{Ba}^{2+}}}{\sqrt{2}(R_{\text{O}} + xR_{\text{Tb}^{3+}} + (1-x) \cdot R_{\text{Zr}^{4+}})} \quad (6)$$

式中,  $R_{\text{Ba}^{2+}}=0.161\text{ nm}$ <sup>[14]</sup>,  $R_{\text{Tb}^{3+}}=0.0923\text{ nm}$ <sup>[14]</sup>,  $R_{\text{Zr}^{4+}}=0.072\text{ nm}$ <sup>[14]</sup>。

当  $t=1$  时, 解得  $x=0.0413$ , 与红外光谱实验测得的结果相符。

图 6 是铽离子掺杂量为 5mol% 的水热产物煅烧

图 4 不同煅烧温度下  $\text{BaTb}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$  样品的 SEM 照片Fig. 4 SEM images of  $\text{BaTb}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$  samples calcined at 300 °C(a), 500 °C(b), 700 °C(c) and 1000 °C(d), respectively图 5 不同铽离子掺杂量  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  样品的红外光谱图Fig. 5 FT-IR spectra of  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  samples (a-f assigned to 0, 1mol%, 3mol%, 4mol%, 5mol% and 6mol%, respectively)

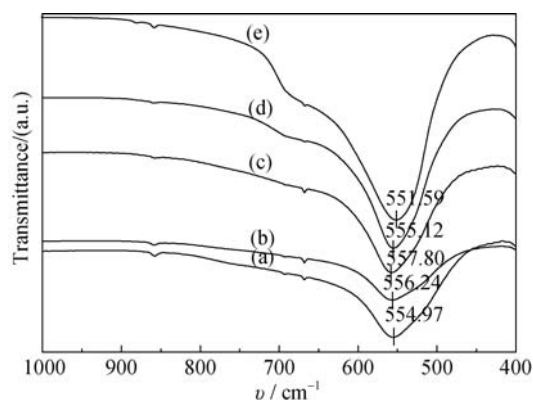


图 6 不同煅烧温度下  $\text{BaTb}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$  样品的红外光谱图  
Fig. 6 FT-IR spectra of  $\text{BaTb}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$  samples calcined at different temperatures  
(a-e) assigned to room temperature, 300 °C, 500 °C, 700 °C and 1000 °C, respectively

后在常温下  $1000\sim 400\text{ cm}^{-1}$  范围内的红外光谱图。由图可知, 随着煅烧温度的升高, 对应于 B 位 M-O 键伸缩振动的红外吸收峰先蓝移后红移。煅烧温度为  $500^\circ\text{C}$  时, 蓝移最大。由上述推理可知, 当掺杂量固定时, 折合相对原子质量  $\mu$  不变, 此时, 影响红外光谱频移的直接因素是化学键力常数  $f$ 。已有文献表明<sup>[15]</sup>, 当晶粒减小到纳米级时会发生晶格膨胀, 使平均键长增大, 化学键力常数减小, 原子的弛豫效应就有可能导致红外光谱的红移。由 XRD 图谱得到的晶格参数可知, 当煅烧温度低于  $500^\circ\text{C}$  时, 晶胞参数随温度升高而减小(表 2), 晶格收缩, 所以导致了红外光谱的蓝移。当温度超过  $500^\circ\text{C}$  时, 晶胞参数随温度升高而增大(表 2), 晶格膨胀, 而此时红外吸收峰出现了红移, 与文献<sup>[15]</sup>结论相符。

## 2.4 铽离子掺杂量及煅烧温度对粉体发光性能的影响

图 7 为未掺杂  $\text{BaZrO}_3$  和  $\text{BaTb}_{0.03}\text{Zr}_{0.97}\text{O}_3$  的荧光

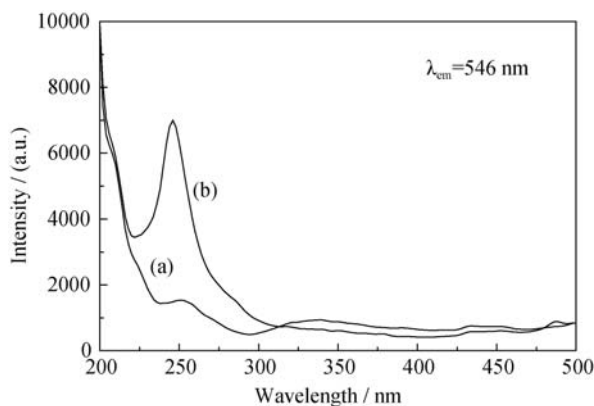


图 7  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  样品的荧光激发光谱( $\lambda_{\text{em}}=546\text{ nm}$ )  
Fig. 7 Excitation spectra of  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  samples ( $\lambda_{\text{em}}=546\text{ nm}$ )  
(a)  $\text{BaZrO}_3$ ; (b)  $\text{BaTb}_{0.03}\text{Zr}_{0.97}\text{O}_3$

激发光谱, 监测波长为  $546\text{ nm}$ 。 $\text{BaTb}_{0.03}\text{Zr}_{0.97}\text{O}_3$  在紫外波段  $250\text{ nm}$  附近存在一个强激发宽带, 该激发带来源于  $\text{BaZrO}_3$  基质吸收带以及  $\text{Tb}^{3+}$  的  $4f^8 \rightarrow 4f^7 4d^1$  的跃迁, 其中后者占主导, 而不属于  $\text{Tb}^{3+} - \text{O}^{2-}$  的电荷迁移带的吸收, 因为  $\text{Tb}^{3+}$  的电荷迁移态能量要比  $5d$  态的能量高<sup>[16-17]</sup>。

图 8 是在  $244\text{ nm}$  光激发下,  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  样品的发射光谱。如图所示, 发射光谱由两部分构成。第一部分是  $300\sim 480\text{ nm}$  之间较弱的宽发射带, 对应于  $\text{BaZrO}_3$  基质的发光。 $\text{BaZrO}_3$  的受激发光是由于结构中存在大量的氧空位, 这些缺陷可以形成位于带隙中间的缺陷能级, 俘获价带被激发的电子, 形成束缚激子, 然后再跃迁至价带与其上的电子空穴结合, 并将多余的能量以光的形式释放<sup>[18-19]</sup>。第二部分  $480\sim 650\text{ nm}$  之间的线状发射峰, 主要来自于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J (J=3, 4, 5, 6)$  的跃迁。位于  $490$ 、 $546$ 、 $588$  和  $624\text{ nm}$  的发射谱线分别来自于  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  和  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  的跃迁发射。在所有的发射峰中, 位于  $546\text{ nm}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  的绿光发射强度最强。随着铽离子掺杂量的增大, 宽发射带的荧光强度逐渐减弱, 说明  $\text{BaZrO}_3$  基质的氧缺陷能量有效地传递给了  $\text{Tb}^{3+}$ 。由图 8 的插图可以看出, 来源于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  跃迁的荧光强度随着铽离子掺杂量的增加而增强, 当铽离子掺杂量为  $5\text{ mol}\%$  时达到最大值。继续增大掺杂量, 荧光强度衰减。这主要是由于激活离子浓度增加, 使得发光中心增多, 发光强度增强。此外, 已有研究表明, 球形颗粒比任何其他形状的晶粒总表面积都大, 更容易吸收外来的激发光, 并随着铽离子掺杂量的增加, 粒径增大, 有

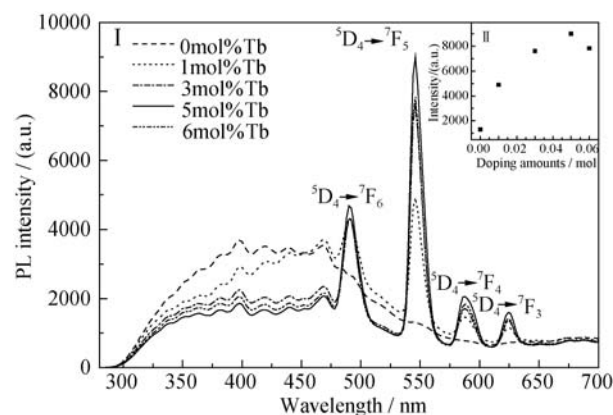


图 8 不同铽离子掺杂量  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  样品的荧光发射光谱( $\lambda_{\text{ex}}=244\text{ nm}$ )(I)和  $546\text{ nm}$  处的荧光强度随  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂量变化图(II)

Fig. 8 Emission spectra of  $\text{BaTb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  samples ( $\lambda_{\text{ex}}=244\text{ nm}$ ) (I) and the relationship point diagram of  $\text{Tb}^{3+}$  doping amounts and emission intensity of  $546\text{ nm}$  (II)



利于发光强度的增强<sup>[20-21]</sup>。但当掺杂离子达到一定浓度后,邻近的  $\text{Tb}^{3+}$ — $\text{Tb}^{3+}$ 之间会发生交叉弛豫,导致荧光的浓度猝灭。另一方面,随着掺杂量增加,杂相峰增强,晶格结构畸变严重,导致荧光强度降低。

图 9 是铽离子掺杂量为 5mol% 的水热产物经不同温度煅烧后的发射光谱图。如图所示,发射谱线的峰位置和形状并没有发生明显改变,但是随着煅烧温度升高,荧光强度显著减弱,温度达到 700 °C 之后,荧光强度基本不变。这是由于煅烧处理对晶体中原子排布及晶体结构影响较大,发光中心周围的晶体场会引起局部对称性改变,发光能量会被晶体场及基质晶格削减,从而导致发光强度减弱<sup>[22]</sup>。结合 XRD 分析结果可知,煅烧后的样品晶格收缩,晶体内  $\text{Tb}^{3+}$  浓度增大,发光中心距离变短,相互作用增强,产生能量转移的几率增大。此外,高温下离子的热运动加剧,随着温度升高,  $\text{Tb}^{3+}$  由晶体内部向表面扩散。然而表面存在大量的缺陷和不饱和悬键,这些表面态对发光起猝灭中心的作用。由图 4 可以看出,300 °C 煅烧后,球体表面出现了大小均匀的纳米颗粒对表面起到了一定的修饰作用,与其他煅烧温度下的产物相比,  $\text{Tb}^{3+}$  向表面的扩散既削弱了浓度猝灭,又避免了表面猝灭效应,因此荧光强度相对较高。随着煅烧温度的升高,纳米颗粒逐渐减少直至消失,表面猝灭效应显著,导致荧光强度减弱。

### 3 结论

与目前普遍应用高温固相法制备稀土掺杂锆酸钡发光材料不同,本研究采用水热法合成了粒度分布较为均匀的铽离子掺杂锆酸钡球体,并系统研究了  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂量、热处理温度对发光性能的影响。结果表明:

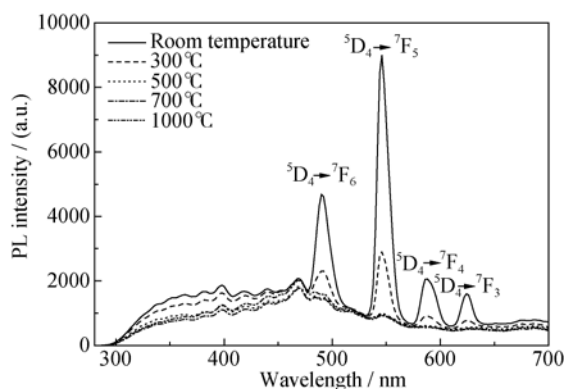


图 9 不同煅烧温度下  $\text{BaTb}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$  样品的荧光发射光谱图( $\lambda_{\text{ex}}=244\text{ nm}$ )

Fig. 9 Emission spectra of  $\text{BaTb}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{O}_3$  samples calcined at different temperatures ( $\lambda_{\text{ex}}=244\text{ nm}$ )

1)  $\text{Tb}^{3+}$  进入  $\text{BaZrO}_3$  晶格, 占据 B 位  $\text{Zr}^{4+}$  的位置, 使基质晶格发生畸变, 掺杂量达到 5mol% 开始出现  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  杂相。所有样品在室温下均有很强的来自于基质的宽带发射和来自于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=3, 4, 5, 6$ ) 的跃迁发射, 发光强度随  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂量的增加先增强后减弱, 掺杂量为 5mol% 时达到最大值。

2) 水热产物经低温煅烧后, 球体表面出现大小均匀的纳米颗粒, 随着煅烧温度的升高, 纳米颗粒逐渐消失, 表面缺陷增多, 团聚现象严重。煅烧后样品的发光强度明显降低。

3)  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂锆酸钡粉体表现出了良好的绿光发光性能, 有望在稀土发光领域发挥潜在的应用价值。

### 参考文献:

- [1] IWAHARA H, YAJIMA T, HIBINO T, *et al.* Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. *Solid State Ionics*, 1993, **61**(1/2/3): 65–69.
- [2] MOREIRA M L, ANDRÉS J, VARELA J A, *et al.* Synthesis of fine micro-sized  $\text{BaZrO}_3$  powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method. *Crystal Growth Design*, 2009, **9**(2): 833–839.
- [3] LIU X H, WANG X D. Preparation and luminescence properties of  $\text{BaZrO}_3$ : Eu phosphor powders. *Optical Materials*, 2007, **30**(4): 626–629.
- [4] GUAN L, JIN L T, GUO S Q, *et al.* Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{BaZrO}_3$  phosphor for UV white light emitting diode. *Journal of Rare Earths*, 2010, **28**(1): 292–294.
- [5] GUO L M, ZHONG C F, WANG X H, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{BaZrO}_3$  nanotube arrays. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **530**(25): 22–25.
- [6] WU Y, MA W M, MA L, *et al.* Preparation and luminescence properties of  $\text{BaZrO}_3$ : (Ce, Pr) nanoparticles. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, **44**(4): 1063–1068.
- [7] PARIDA S, BISEN A, SINHA E, *et al.* Dielectric-resonant antenna studies of dysprosium doped barium zirconate ceramic. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, **22**(9): 2634–2640.
- [8] SU B, CHOY K L. Structure and growth characteristics of  $\text{BaZrO}_3$  films produced using an electrostatic assisted aerosol-gel deposition method. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, **9**: 1629–1633.
- [9] AGUIAR E C, SIMÕES A Z, PASKOCIMAS C A, *et al.* Photoluminescence of  $\text{BaZrO}_3$  explained by a order/disorder transformation. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, 2015, **26**(4): 1993–2001.
- [10] OSTOS C, MESTRES L, MARTÍNEZ-SARRIÓN M L, *et al.*

- Synthesis and characterization of A-site deficient rare-earth doped  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  perovskite-type compounds. *Solid State Sciences*, 2009, **11**(5): 1016–1022.
- [11] KUMAR H P, VIJAYAKUMAR C, GEORGE C N, *et al.* Characterization and sintering of  $\text{BaZrO}_3$  nanoparticles synthesized through a single-step combustion process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **458**(1/2): 528–531.
- [12] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析. 北京: 电子工业出版社, 1989: 2.
- [13] 胡志强. 无机材料科学基础教程, 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 40.
- [14] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32**(5): 751–767.
- [15] YE X S, SHA J, JIAO Z K, *et al.* Size effect on structure and infrared behavior in nanocrystalline magnesium oxide. *Nano Structured Materials*, 1997, **8**(7): 945–951.
- [16] HAO Z D, ZHANG J H, ZHANG X, *et al.* Blue-green-emitting phosphor  $\text{CaSc}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ : tunable luminescence manipulated by cross-relaxation. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, **156**(3): H193–H196.
- [17] NUGENT L J, BAYBARZ R D, BURNETT J L, *et al.* Electron-transfer and f-d absorption bands of some lanthanide and actinide complexes and the standard (II-III) oxidation potential for each member of the lanthanide and actinide series. *Journal of Chemical Physics*, 1973, **77**(12): 1528–1539.
- [18] CAVALCANTE L S, LONGO V M, ZAMPIERI M, *et al.* Experimental and theoretical correlation of very intense visible green photoluminescence in  $\text{BaZrO}_3$  powders. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**(6): 063527–1–8.
- [19] MACARIO L R, MOREIRA M L, ANDRÉS J, *et al.* An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of  $\text{BaZrO}_3$  microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. *CrytEngComm*, 2010, **12**: 3612–3619.
- [20] MA M X, ZHU D C, TU M J. Effect of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  on composition and luminescence properties of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}$  blue phosphor. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(9): 6512–6517.
- [21] LI Q, GAO L, YAN D S. Luminescent characterization of nano- $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ . *Journal of Inorganic Materials*, 1997, **12**(2): 237–241.
- [22] QIAO Y P, LI S Y, YIN H R, *et al.* Effect of calcination temperature on the luminescence properties of europium (III) ions in hydroxyapatite materials. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(2): 169–175.