

# 绿色发光材料 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 的微波辅助溶胶-凝胶法制备及其性质

翟永清, 马 健, 胡志春, 李 璇, 李金航

(河北大学, 河北 保定 071002)

**摘 要:** 采用微波辅助溶胶-凝胶法制备了系列绿色发光粉  $\text{NaLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  ( $x=0.02, 0.1, 0.15$ )。用 X 射线粉末衍射仪和荧光分光光度计等分析和表征所合成样品的物相结构和发光性质。结果表明: 所合成的  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  晶体结构与  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  相似, 属四方晶系结构; 样品的激发光谱为位于 250~350 nm 的 1 个宽带, 最大激发峰位于 300 nm 处; 发射光谱由一系列尖峰组成, 最强的发射峰位于 544 nm 处, 归属于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$  跃迁。 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  的发光强度随  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂浓度的增加逐渐加强, 当  $\text{Tb}^{3+}$  浓度为 10 mol% 时发光强度最大, 而后随  $\text{Tb}^{3+}$  浓度的增加而降低, 发生浓度猝灭。根据 Dexter 能量共振理论, 该浓度猝灭系  $\text{Tb}^{3+}$  的电偶极-电偶极的相互作用所致。通过含氧酸根阴离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的掺杂有效提高了  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  体系的发光亮度。

**关键词:**  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ ; 微波辅助溶胶-凝胶法; 发光

中图分类号: TQ422<sup>+</sup>.2; O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)05-1244-05

稀土发光材料是一类重要的功能材料, 在照明、显示、信息存储等方面有着巨大的应用前景<sup>[1-3]</sup>。稀土离子  $\text{Tb}^{3+}$  的电子构型为  $4f^8$ , 其 f-d 跃迁在紫外范围, 且是允许跃迁, 可受到紫外光的有效激发; 并且  $\text{Tb}^{3+}$  的主发射波长约为 540 nm, 属于  $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$  跃迁, 因此  $\text{Tb}^{3+}$  是绿光发射荧光粉中的一种重要激活离子<sup>[4-6]</sup>。双钼酸盐具有稳定的物理化学性质, 且显色性高、发光亮度高, 是一种很好的基质材料。目前, 以双钼酸盐为基质的荧光粉的研制越来越受到重视<sup>[7,8]</sup>。Li 等人<sup>[9]</sup>采用高温固相法在 900 °C 下反应 5 h 制备了  $\text{K}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉, 并研究了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度、电荷补偿剂等对样品发光性能的影响; Guan 等人<sup>[10]</sup>采用燃烧法合成了  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂的  $\text{AGd}(\text{MoO}_4)_2$  ( $A=\text{Li}, \text{Na}$ ) 发光粉, 并讨论了热处理温度等条件对样品的结晶及发光性能的影响; Zhou 等人<sup>[11]</sup>采用溶胶-凝胶法合成了  $\text{LiY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  红色荧光粉, 探讨了焙烧温度, 柠檬酸与金属离子摩尔比等因素对发光性能的影响。

微波辅助溶胶-凝胶法结合了溶胶-凝胶法及微波法的优点<sup>[12]</sup>, 是一种新型的材料合成方法。该法使用微波加热显著缩短了成胶及干燥时间, 操作简单, 省电能, 可得到纯度高, 晶型及发光性能好的样品。微波辅助溶胶-凝胶法合成  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  绿色发光粉尚

未见文献报道。本研究采用该法成功合成了  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  绿色发光材料, 并对其物相结构及光谱特性进行了分析表征, 探讨了  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂浓度及含氧酸根阴离子  $\text{SO}_4^{2-}$  的掺杂对  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  体系发光性质的影响。

## 1 实 验

实验所用主要原料  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  为北京有色金属研究总院产品, 纯度为 99.999%; 硝酸钠 ( $\text{NaNO}_3$ )、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、钼酸铵 ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 简称为 CA)、氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 均为分析纯试剂。

首先, 将  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  溶于  $\text{HNO}_3$ , 滴加适量  $\text{H}_2\text{O}_2$  制得  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  溶液; 将  $\text{La}_2\text{O}_3$  溶于  $\text{HNO}_3$ , 制得  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液。 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液的准确浓度通过 EDTA 络合滴定法确定。按照目标产物  $\text{NaLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  的化学计量比, 准确称取一定量的  $\text{NaNO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  置于 100 mL 坩埚中, 按照 CA 与金属离子的摩尔比为 4:1 的比例加入络合剂 CA; 再分别用移液管移取一定量的  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  溶液、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液于上述坩埚中, 加入一定量的去离子水搅拌, 溶解, 使原料混合均匀, 用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH

收稿日期: 2014-05-21

基金项目: 国家自然科学基金 (20675023)

作者简介: 翟永清, 女, 1970 年生, 博士, 教授, 河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002, 电话: 0312-5079359, E-mail: zhaiyongqinghbu@163.com

值在 2~3。然后, 置于格兰仕 WG700SL2011-KG 型微波炉中, 在功率为中火条件下加热 6.5 min, 混合溶液即变为透明凝胶。将凝胶放到 90 °C 烘箱中烘干, 得前驱体。将前驱体研磨, 置于马弗炉中于 800 °C 焙烧 3 h。自然冷却, 研磨, 即得样品。

用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定样品的物相结构, 测试条件为:  $15^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ , Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ , 管压 40 kV, 电流 40 mA; 用 F-380 型荧光分光光度计测定样品的激发和发射光谱, 测试条件为: 激发狭缝 10 nm, 发射狭缝 5 nm, 电压为 400 V, 增益  $I = "1"$ 。所有样品均在室温下进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应机制

实验中所用原料均易溶于水, 加之柠檬酸是一种多基配体, 能与反应物中的金属离子形成稳定的络合物, 还可以缩合形成空间网络结构, 从而保证了反应体系中各种离子达到原子级水平的均匀混合。

在微波场作用下, 反应物分子的转动显著加快, 通过分子间的转动摩擦而产生大量的热, 使电磁能转化为物质的内能, 从而提高了反应温度、加快了金属络合物的缩合反应速率及溶剂水的蒸发速率, 使得整个体系在很短的时间内, 即 6~7 min 即可失去流动性形成凝胶, 与常规的溶胶-凝胶法相比, 成胶时间大大缩短。将凝胶恒温干燥后煅烧, 金属络合物氧化、分解即得到结晶较好的发光材料  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 。

### 2.2 物相结构分析

采用微波辅助溶胶-凝胶法合成的不同  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度的系列样品  $\text{NaLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}_x$  ( $x=0.02, 0.1, 0.15$ ) 的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 看出, 系列样品的 XRD 图谱都与  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  标准卡 (JCPDS No.24-1103) 符合得很好。说明所得样品均为四方晶系  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  的纯相, 少量  $\text{Tb}^{3+}$  离子的掺杂对  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  的晶体结构没有太大影响。样品衍射峰的峰形尖锐, 表明样品有良好的结晶度。随着  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂量的增加,  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  样品的衍射峰逐渐向大角度方向偏移 (在同一测试条件下)。根据布拉格方程,  $2d\sin\theta = \lambda$ , 其中,  $d$  是晶面间距,  $\theta$  是布拉格角,  $\lambda$  是 X 射线的波长 (对 Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ), 布拉格角  $\theta$  随着晶面间距  $d$  的减小而增大。在  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  中,  $\text{Mo}^{6+}$  电荷多, 半径小 (0.059 nm), 而  $\text{Na}^+$  电荷少。所以  $\text{Tb}^{3+}$  进入  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  基质晶格中占据电荷、半径与之相近的  $\text{La}^{3+}$  的晶格位置, 而不是  $\text{Mo}^{6+}$  或  $\text{Na}^+$  的晶格位置。由于  $\text{Tb}^{3+}$  的半径 (0.104 nm)

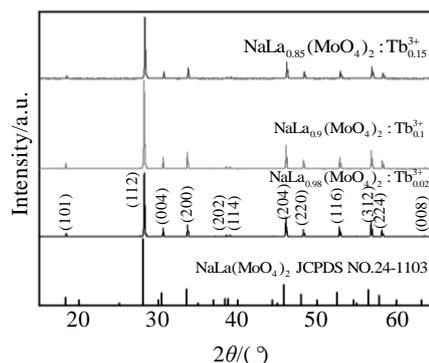


图 1 不同  $\text{Tb}^{3+}$  离子浓度 ( $x$ ) 下样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples with different  $\text{Tb}^{3+}$  concentrations ( $x$ )

比  $\text{La}^{3+}$  的半径 (0.116 nm) 略小<sup>[13]</sup>, 所以, 随着  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂量的增加, 晶面间距变小, 故衍射峰向大角度方向移动。这表明  $\text{Tb}^{3+}$  已进入到  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  的晶格中, 形成了目标产物。

### 2.3 光谱分析

$\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  样品在紫外灯照射下发出明亮的绿光, 其激发和发射光谱如图 2 所示。由图 2 可见,  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  的激发光谱为 1 个从 250 nm 延伸到 350 nm 的宽带, 最强峰位于 300 nm 左右, 此宽带归属于 Mo-O, Tb-O 的电荷迁移带与  $\text{Tb}^{3+}$  离子的  $4f^8-4f^75d$  跃迁的叠加<sup>[14]</sup>。可见, 所得样品可被紫外光有效激发。由图 2 还可以看出, 在 300 nm 激发下,  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  的发射光谱主要由 4 个发射峰组成, 分别位于 490、544、587、622 nm, 由于  $\text{MoO}_4^{2-}$  将所吸收的能量有效传递给了  $\text{Tb}^{3+}$ , 所以在发射光谱中只有  $\text{Tb}^{3+}$  的发射峰。这些发射峰起源于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4$  能级到  $^7\text{F}_j$  ( $J=6, 5, 4, 3$ ) 能级的辐射跃迁, 其中 544 nm 处发射峰最强, 对应  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$  跃迁。其它发射峰的归属为: 490 nm ( $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_6$ )、587 nm ( $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_4$ )、624 nm ( $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_3$ )<sup>[15]</sup>。  $\text{Tb}^{3+}$  发光起源于电子分别从激发态  $^5\text{D}_3$  和  $^5\text{D}_4$  能级跃迁到基态  $^7\text{F}_j$  ( $J=6, 5, 4, 3, 2$ ), 其中,  $^5\text{D}_3-^7\text{F}_j$  跃迁以蓝光发射为主,  $^5\text{D}_4-^7\text{F}_j$  跃迁以绿光发射为主。本工作合成的  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  未观察到源于  $^5\text{D}_3-^7\text{F}_j$  跃迁的蓝光发射, 这主要是因为  $\text{Tb}^{3+}$  通过  $\text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_3) + \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_6) \rightarrow \text{Tb}^{3+} (^5\text{D}_4) + \text{Tb}^{3+} (^7\text{F}_0)$  交叉弛豫过程导致了猝灭<sup>[16]</sup>。因此所合成的  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  是一种色纯度较高的绿色发光材料。

### 2.4 $\text{Tb}^{3+}$ 浓度对样品发光性质的影响

不同  $\text{Tb}^{3+}$  浓度 ( $x$ ) 下样品  $\text{NaLa}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}_x$  的发射光谱如图 3 所示。由图 3 可见,  $\text{Tb}^{3+}$  浓度对发射光谱的峰形、峰位影响较小, 但对发射峰的强度影

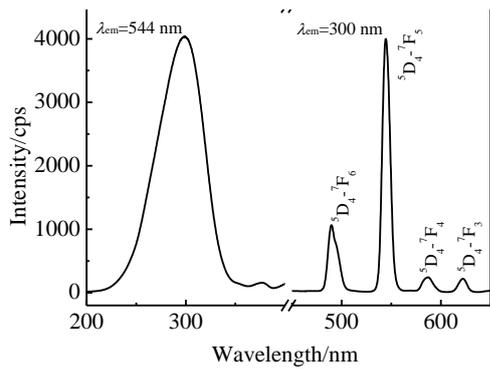


图 2 NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>的激发和发射光谱

Fig.2 Excitation and emission spectra of NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>

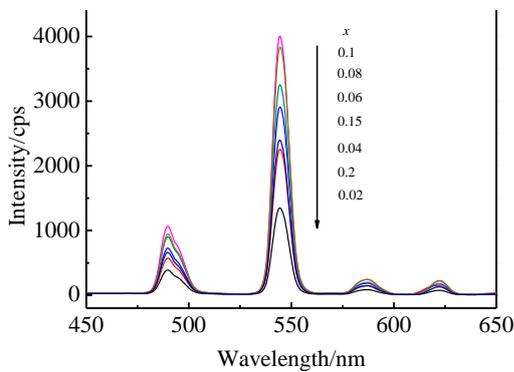


图 3 不同 Tb<sup>3+</sup>浓度(x)下 NaLa<sub>1-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>的发射光谱  
Fig.3 Emission spectra of NaLa<sub>1-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> with different Tb<sup>3+</sup> concentrations

响显著,随着  $x$  的增加,发射峰的强度呈现先增大后减小的变化规律。 $x$  达 10 mol%时,发射峰强度达到最大;而当  $x$  大于 10 mol%时,发射峰强度开始减弱。这是因为,当发光中心 Tb<sup>3+</sup>离子浓度较低时,其数量少,发光亮度较低;随着 Tb<sup>3+</sup>离子浓度的增大,发光中心的数量随之增加,因而发光亮度提高;当 Tb<sup>3+</sup>浓度超过最佳值时,由于发光中心之间的相互作用增强,使无辐射跃迁的几率提高,进而降低了发光效率。

根据 Dexter 关于发光材料的浓度猝灭理论<sup>[17]</sup>,浓度猝灭后发光强度与激活离子浓度之间的关系为: $I \propto x^{1-s/3}$ ,式中, $I$ 为发光强度, $x$ 为激活离子浓度, $s$ 为电多级相互作用的指数。以  $\lg x$  为横坐标, $\lg(I/x)$  为纵坐标做图,得一直线,斜率为 $-s/3$ 。当  $s=6, 8, 10$  时,引起浓度猝灭的机制分别为电偶极-电偶极、电偶极-电四极和电四极-电四极相互作用;当斜率为 $-1$ 时, $s=3$ ,为交换相互作用。

300 nm 激发下 NaLa<sub>1-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>出现浓度猝灭后 <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>6</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> 跃迁的  $\lg(I/x) \sim \lg x$

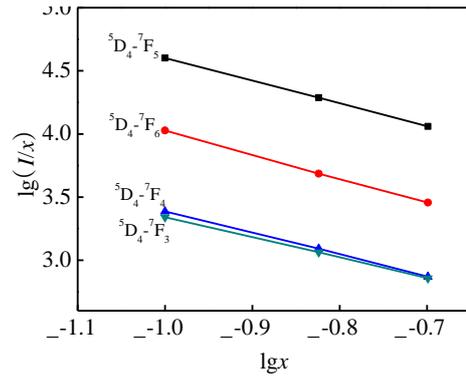


图 4 NaLa<sub>1-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>的  $\lg(I/x)$  与  $\lg x$  的关系

Fig.4 Relationship between the  $\lg(I/x)$  and  $\lg x$  of NaLa<sub>1-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>

的关系如图 4 所示。对图 4 中的实验点进行线性拟合,可得出 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 跃迁的斜率为 $-1.80$ ,<sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>6</sub> 跃迁的斜率为 $-1.90$ ,<sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 跃迁的斜率为 $-1.71$ ,<sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>3</sub> 跃迁的斜率为 $-1.61$ ,所以, $s \approx 6$ ,发光的浓度猝灭主要是由于电偶极-电偶极相互作用引起的。

### 2.5 掺杂 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>对样品结构和发光性能的影响

为了提高 NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>体系的发光亮度,在 NaLa<sub>0.9</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>样品中掺杂了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子。图 5 是不同 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度(y)下系列样品 NaLa<sub>0.9</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2-y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>:Tb<sup>3+</sup> (y=0, 0.04, 0.06, 0.08)的 XRD 图谱。由图 5 可见,所有样品的衍射图谱相似,衍射数据与 NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>标准卡(JCPDS No.24-1103)基本一致,说明少量 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子掺杂的 NaLa<sub>0.9</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2-y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>:Tb<sup>3+</sup>系列样品均为类白钨矿结构,属于四方晶系。

图 6 给出了 NaLa<sub>0.9</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2-y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>:Tb<sup>3+</sup> (y=0, 0.04, 0.06, 0.08)系列样品的发射光谱。由图 6 可以看出,共掺杂 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>对 NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>发射光谱的峰形、峰位影响较小,而对发射峰的强度影响显著。随着 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

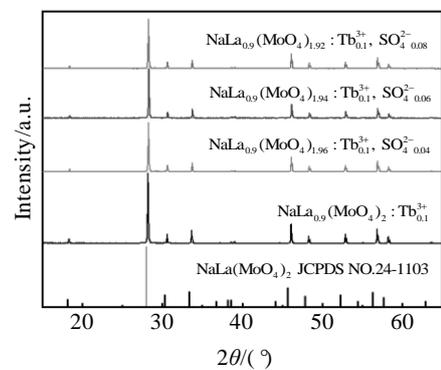


图 5 不同 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子浓度(y)下样品的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the samples with different SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations (y)

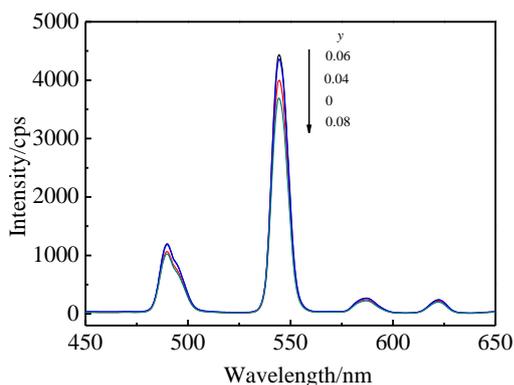


图6 不同  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度下  $\text{NaLa}_{0.9}(\text{MoO}_4)_{2-y}(\text{SO}_4)_y:\text{Tb}^{3+}_{0.1}$  的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of  $\text{NaLa}_{0.9}(\text{MoO}_4)_{2-y}(\text{SO}_4)_y:\text{Tb}^{3+}_{0.1}$  with different  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration

浓度的增加, 发射峰的强度呈现先增大后减小的变化规律。当  $\text{SO}_4^{2-}$  的掺杂量达 6 mol% 时, 发射峰强度达到最大, 比未掺  $\text{SO}_4^{2-}$  的样品发光强度提高了约 11%。这是由于 S 的电负性 (2.59) 比 Mo 的电负性 (2.16) 强, 当  $\text{SO}_4^{2-}$  掺杂进基质后, 增强了 Mo-O 键的共价性, 降低了  $\text{MoO}_4^{2-}$  自身储备的能量, 而传递给发光中心  $\text{Tb}^{3+}$  离子的能量逐渐增加, 因此样品发光强度逐渐增大。而当  $\text{SO}_4^{2-}$  的掺杂量大于 6 mol% 时, 发射强度反而降低。其原因可能是过量  $\text{SO}_4^{2-}$  的掺入使晶格畸变程度过大, 能量传递受阻, 从而降低了发光亮度。

### 3 结论

1) 采用微波辅助溶胶-凝胶法可以合成  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  双钼酸盐绿色荧光粉。该法具有操作简单, 时间短, 节省能源等优点, 同时所得样品组分均匀, 物相纯正。

2) 所合成的  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$  激发光谱为位于 250~350 nm 的一个宽带, 最大激发峰位于 300 nm 处; 发射光谱由一系列尖峰组成, 归属于  $\text{Tb}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_4$ - $^7\text{F}_j$  跃迁, 最强的发射峰位于 544 nm 处, 样品发纯正绿光。

3)  $\text{Tb}^{3+}$  的掺杂浓度对样品的发光强度有显著影响, 当浓度大于 10 mol% 时出现浓度猝灭, 其猝灭机制可归属为电偶极-电偶极相互作用。共掺杂适量  $\text{SO}_4^{2-}$  后, 样品的发光强度有所增强,  $\text{SO}_4^{2-}$  的掺杂量为 6 mol% 时样品的发光强度最大, 约为未掺杂  $\text{SO}_4^{2-}$  的 1.1 倍。

### 参考文献 References

- [1] Shmurak S Z, Kiselev A P, Kurmasheva D M *et al.* *Journal of Experimental and Theoretical Physics*[J], 2010, 110(5): 759
- [2] Niu N, Yang P P, Wang W X *et al.* *Materials Research Bulletin* [J], 2011, 46(3): 333
- [3] Zhai Yongqing(翟永清), Feng Shihua(冯仕华), Zhang Zhang (张张) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(10): 1825
- [4] Ju X X, Li X M, Li W L *et al.* *Materials Letters*[J], 2012, 77(3): 36
- [5] Parchur A K, Prasad A I, Ansari A A *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2012, 41(36): 11032
- [6] Shen Youde(沈友德), Dong Yan(董岩), Li Huijuan(李慧娟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1268
- [7] Qian X H, Pu X P, Zhang D F *et al.* *Journal of Luminescence* [J], 2011, 131(4): 1692
- [8] Fu Z L, Xia W W, Li Q S *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2012, 14(14): 4618
- [9] Li Z M, Zhong Y J, Gao S K. *Journal of Rare Earths*[J], 2012, 30(10): 990
- [10] Guan L, Wei W, Guo S Q *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2012, 159(4): 200
- [11] Zhou X J, Zhou T M, Li Y H. *Journal of Rare Earths*[J], 2012, 30(4): 315
- [12] Zhai Y Q, Chen J, Wang L L *et al.* *Asian Journal of Chemistry*[J], 2013, 25(11): 6247
- [13] Liang Jingkui(梁敬魁). *The Powder Diffraction Method for the Determination of the Crystal Structure(Volume I)*(粉末衍射法测定晶体结构(上册))[M]. Beijing: Science Press, 2003: 132
- [14] Na Mila(娜米拉), Wang FuMing(王福明), Wang Xigui(王喜贵) *et al.* *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2012, 32(10): 2605
- [15] Wang Z L, Liang H B, Wang Q *et al.* *Material Science and Engineering B*[J], 2009, 164(8): 120
- [16] Qiu Guiming(邱桂明), Xu Chengke(许成科), Yang Yingquan(杨英权). *Optoelectronic Technology*(光电子技术)[J], 2011, 31(2): 125
- [17] Dexter D L, Schulman James H. *Journal of Chemical Physics*[J], 1954, 22(6): 106

## Preparation of NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> Green Phosphor by a Microwave-Assisted Sol-Gel Method and Its Luminescent Properties

Zhai Yongqing, Ma Jian, Hu Zhichun, Li Xuan, Li Jinhang

(Hebei University, Baoding 071002, China)

**Abstract:** A series of green-emitting phosphors NaLa<sub>1-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> ( $x=0.02, 0.1, 0.15$ ) were prepared by a microwave-assisted sol-gel method. X-ray diffraction and fluorescence spectrophotometer were used to analyze the phase structure and luminescent properties of as-synthesized phosphors, respectively. The results show that NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> phosphors possess a tetragonal crystal structure similar to that of NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. The excitation spectrum of NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> is a broad band between 250 nm and 350 nm, and the main peak is at 300 nm. The emission spectrum is composed of a series of sharp lines. The main emission peak is at 544 nm, which is ascribed to the transition of <sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>5</sub>. The luminescent intensity of NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> increases with the increase of Tb<sup>3+</sup> content, and reaches the maximum when the content of Tb<sup>3+</sup> is 10 mol%, and then decreases with the further increase of Tb<sup>3+</sup> content. The concentration quenching is caused by the interaction of electric dipole-electric dipole of Tb<sup>3+</sup> according to the Dexter theory. Moreover, the luminescent intensity of NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> can be greatly enhanced with incorporation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

**Key words:** NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>; microwave-assisted sol-gel method; luminescence

---

Corresponding author: Zhai Yongqing, Ph. D., Professor, College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, P. R. China, Tel: 0086-312-5079359, E-mail: zhaiyongqinghbu@163.com