

LaPO₄:Eu³⁺ 纳米荧光粉的发光强度影响因素 *

吴春芳 王育华

(兰州大学物理科学与技术学院 兰州 730000)

摘 要 通过改变水热反应中的原料——磷源,制备了不同尺寸大小的 LaPO₄:Eu³⁺ 纳米荧光粉。XRD 分析表明,所有的水热反应产物均可归属为单斜晶系。水热产物再经 900 °C 的热处理后,LaPO₄:Eu³⁺ 荧光粉晶粒尺寸变大,同时结晶度提高。通过对比不同尺寸的 LaPO₄:Eu³⁺ 荧光粉在紫外和真空紫外激发两种模式下的发光强度,认为晶粒大小在紫外和真空紫外激发两种不同的激发模式下对荧光粉发光强度的影响完全不同。

关键词 无机非金属材料, 稀土离子, 磷酸盐, 纳米材料, 荧光

分类号 O61, O43

文章编号 1005-3093(2011)05-0534-05

Study on the Emission Intensity of Nano LaPO₄:Eu Phosphor

WU Chunfang** WANG Yuhua

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

* Supported by Natural Science Foundation of Gansu Province No.1010RJZA109.

Manuscript received June 2, 2011; in revised form July 4, 2011.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0931)8912772, E-mail:wuchf@lzu.edu.cn

ABSTRACT LaPO₄:Eu³⁺ nanophosphors with different sizes were prepared by hydrothermal reaction with different phosphorus sources. The results by XRD show that all products were ascribed to monoclinic crystal. The size of the products became larger and the crystallization was improved after heat treatment at 900 °C. The compared results of the emission intensity of samples with different sizes under different excitations showed that the effect of the crystal size on the emission intensity of the samples excited under UV and VUV sources is quite different.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, rare earth ion, phosphate, nano-meter material, luminescence

氧化物荧光粉在平板显示和照明中作为发光体的研究备受关注,相对于硫化物,它具有更好的热稳定性和化学稳定性。其中,稀土离子掺杂的正磷酸盐 LaPO₄ 荧光粉已成功应用于三基色荧光灯中,同时作为红色或绿色荧光粉的可能性^[1-7],也可应用于等离子体平板显示器中。工业用荧光粉,要求其应具有较高的量子效率。一些报道认为精细的颗粒可提高荧光粉的相对发光强度^[8-10],并可同时提高显示器的分辨率,但是,通常认为,太小的颗粒,其表面缺陷和晶格内部的位错相对于块体材料会有所增加,而这些缺陷都会猝灭发光,从而降低发光强度^[11-13];也有看法认为,纳米晶体结晶度提高,发光强度也会提高,例如,水热法制备样品时由于初始原料在高

温高压的水溶液中反应,同时反应原料在分子水平混合,可使原料混合均匀,从而得到的产物结晶度较好,产物发光强度也较高^[14,15]。另外,晶粒形貌和粒径分布对荧光粉的发光强度也有不同的影响^[16,17]。本文采用两种不同的含磷有机试剂,以水热法制备了纳米 LaPO₄:Eu 荧光粉,并与固相法制备的微米级 LaPO₄:Eu 荧光粉比较,分析它们在紫外和真空紫外激发下的发光强度的影响因素。

1 实验方法

1.1 样品制备

以 La₂O₃(99.99%)、Eu₂O₃(99.99%)、磷酸三乙酯(A.R.)、磷酸三辛酯(98%)、无水乙醇(99.7%)为初始原料,溶剂为蒸馏水或蒸馏水与无水乙醇的混合溶液。具体制备过程为:将适量的 La₂O₃ 和 Eu₂O₃ 用硝酸在加热的情况下溶解为澄清溶液,用氨水调节溶液到 pH=3 后,再在此溶液中加入适量磷酸三乙

* 甘肃省自然科学基金 1010RJZA109 资助项目。

2011 年 6 月 2 日收到初稿;2011 年 7 月 4 日收到修改稿。

本文联系人:吴春芳

酯或磷酸三辛酯以及适量的溶剂(对于磷酸三乙酯体系溶剂为蒸馏水和乙醇的等体积比的混合溶剂,对于磷酸三辛酯体系,溶剂为蒸馏水)并搅拌,之后将混合溶液转移到聚四氟乙烯内衬中,保证填充度在 60%,最后将反应釜置于烘箱中于 220 °C 保温 4 h。

采用磷酸三乙酯作为磷源参与水热反应得到的产物标记为 YZH; 采用磷酸三辛酯作为磷源参与水热反应得到的产物标记为 XZH, 再分别进行 500 °C 和 900 °C 热处理, 各标记为 YZH-5、YZH-9 和 XZH-5、XZH-9。

作为对比, 将 La₂O₃(99.99%)、Eu₂O₃(99.99%)、(NH₄)₂HPO₄(98%) 初始原料以化学计量比混合之后, 在 1250 °C 进行固相反应 2 h, 得到的样品标记为 LP。

1.2 样品测试

采用 Rigaku D/max-2400 转靶多晶 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, 采用 JEOL JEM1200EX 透射电子显微镜观察样品形貌, 采用 NEXUS 670 富里叶变换红外光谱仪测试样品的红外光谱, 采用 Edinburgh FLS920T 型多功能稳态/瞬态荧光光谱仪测试样品的发光性能, 其中真空紫外波段的发射光谱用 Acton VM-504 型真空单色仪进行测量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

以磷酸三辛酯作为磷源的水热反应产物(XZH)和以磷酸三乙酯为磷源的反应产物(YZH)以及它们后期热处理后的产物的 XRD 见图 1, 它们的衍射峰位置一致, 为单斜晶系的 LaPO₄:Eu 相。由于水热反应中使用了有机磷源和有机试剂, 为避免有机成分在样品中的残留, 将原始样品进行 500 °C 的热处理, 另外, 为进一步提高样品的结晶度, 还将样品进行 900 °C 热处理。相对于 YZH-9 和 XZH-9 样品, YZH 和 XZH 样品的衍射峰明显宽化, 说明 YZH 和 XZH 样品晶粒尺寸较小, 500 °C 热处理后样品的衍射峰宽几乎未变, 证明晶粒尺寸变化不大, 而 900 °C 热处后的衍射峰变窄, 表明晶粒尺寸变大。

2.2 形貌分析

XZH 和 YZH 系列样品的 TEM 图像见图 2, 未经处理的样品以及经过 500 °C 热处理之后样品的形貌和尺寸基本保持不变, 为球形, 尺寸在 10 nm 左右, 且尺寸分布比较均匀。经过 900 °C 热处理之后, 晶粒尺寸明显长大, 但基本保持着球形形貌, XZH 样品尺寸介于 60-140 nm, 而 YZH 样品的尺寸介于 60-200 nm。

2.3 红外分析

利用红外谱图以确认附着在样品表面的有机物

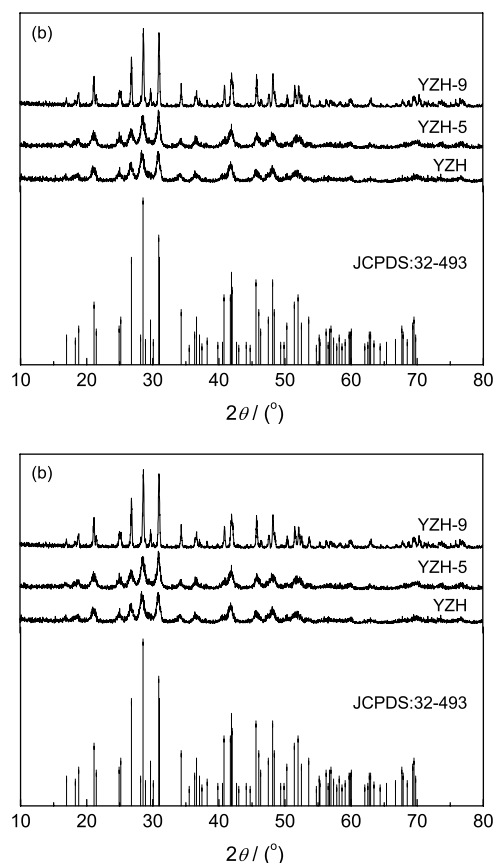


图 1 不同温度热处理后磷酸三辛酯系列 (a) 和磷酸三乙酯系列 (b) 水热反应产物 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the samples prepared by hydrothermal reaction with trioctyl phosphate (a) and triethyl phosphate (b) after heat treatment at different temperatures

以及水分子的去除情况, 各样品的红外谱图见图 3。400-1200 cm⁻¹ 区间的吸收峰是 PO₄ 四面体相关的振动引起的^[18]。500-700 cm⁻¹ 是 O—P—O 的弯曲振动造成的, ν_4 有 4 个峰位, 以 LP 样品为例, 它们分别出现在 539, 559, 578 和 617 cm⁻¹。900-1100 cm⁻¹ 是 P—O 伸缩振动的作用引起的, 仍以 LP 样品为例, ν_1 出现在 950 cm⁻¹, ν_3 有 4 个峰, 分别位于 989, 1008, 1057 和 1087 cm⁻¹。 ν_4 和 ν_3 区间的吸收峰随着样品热处理温度的提高而更容易分辨, 且与 LP 样品结果趋于一致, 表明 XZH 和 YZH 样品, 经过热处理之后, 结晶度得到了提高^[19]。1630 cm⁻¹ 和 3435 cm⁻¹ 的吸收峰分别为 O—H 键的伸缩振动和弯曲振动吸收峰^[19,20], 2351 cm⁻¹ 处的吸收是 C=O 的振动所致。从 IR 图中看出, 有机物相和产物中的水分子在经过 500 °C 的热处理之后, 含量并没有降低, 而只有在 900 °C 处理之后, 有机物相才完全消失, 不管是 900 °C 处理后的样品还是 1250 °C 固相法制备的样品,

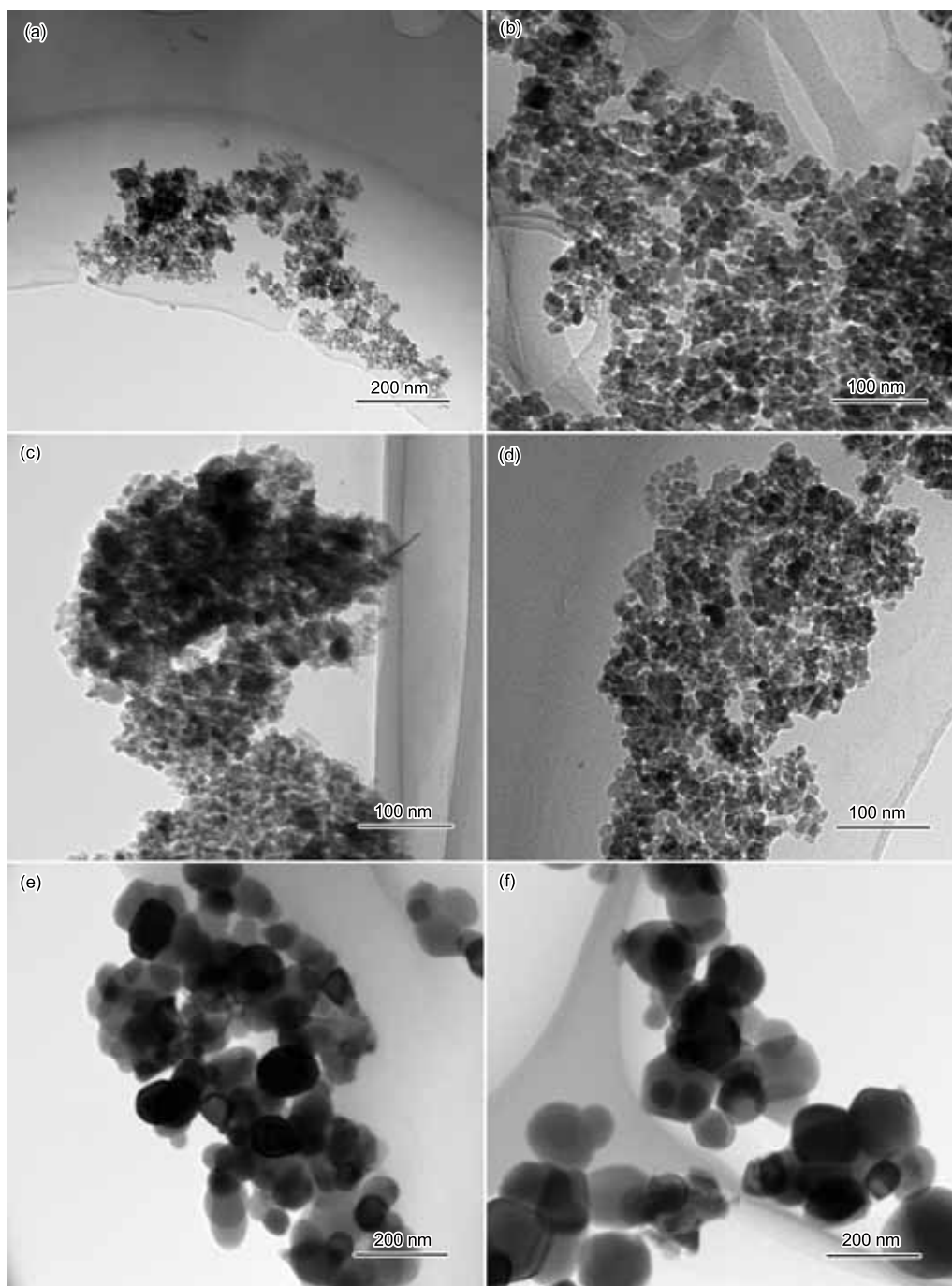


图 2 不同样品的 TEM 照片

Fig.2 TEM photographs of the products (a) XZH, (b)YZH, (c) XZH-5 500 °C, (d) YZH-5 500 °C, (e) XZH-9 900 °C, (f) YZH-9 900 °C

室温下测试的 IR 谱中对应于 3435 cm^{-1} 的 OH^- 振动吸收峰依然以较小的强度存在, 说明空气中的水分子总是不可避免的吸附在样品表面。

2.4 光谱性质

XZH 和 YZH 经过 500 °C 和 900 °C 热处理之后, 在紫外和真空紫外下激发, 发光强度逐渐提高, 这两个原因, 一是热处理之后, 样品的结晶度提高, 晶体内的缺陷减少, 降低了猝灭中心的含量, 非辐射跃

迁几率降低, 发光强度提高; 二是随着热处理的进行, 存留在样品里的另一类猝灭中心如 OH^- 及有机成分逐步减少, 甚至完全消失, 致使样品的发光强度有所提高。但是, XYZ-9 和 YZH-9 样品在紫外和真空紫外激发下, 其发光强度的提高幅度不同 (图 4a), 紫外激发下, XZH-9 和 YZH-9 发光强度一致, 低于固相法制得的样品 LP, 其中位于 578, 587, 620, 651 和 698 nm 处的发射峰源于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$

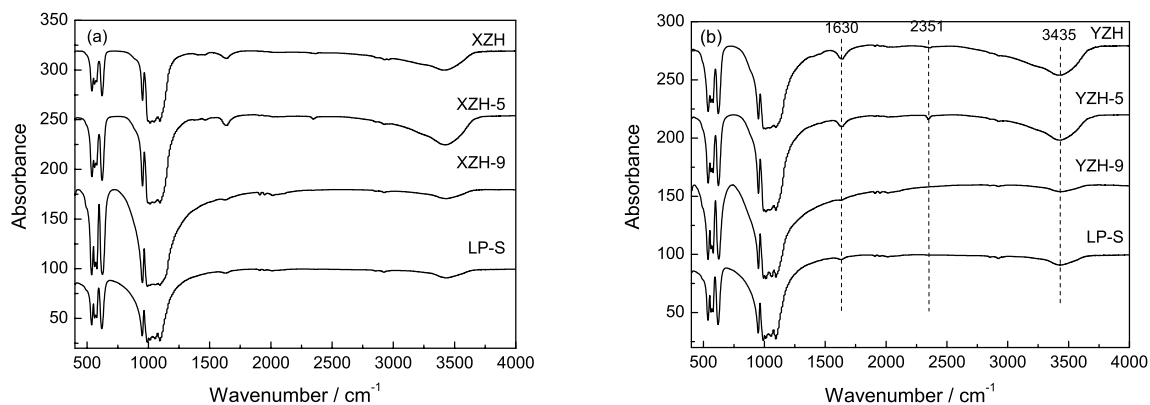


图3 磷酸三辛酯系列 (a) 和磷酸三乙酯系列 (b) 水热反应产物在不同温度热处理后样品和固相法制得样品的红外光谱图

Fig.3 IR spectra of the products prepared by hydrothermal reaction with trioctyl phosphate (a) and triethyl phosphate (b) after heat treatment at different temperatures and the product prepared by solid state reaction

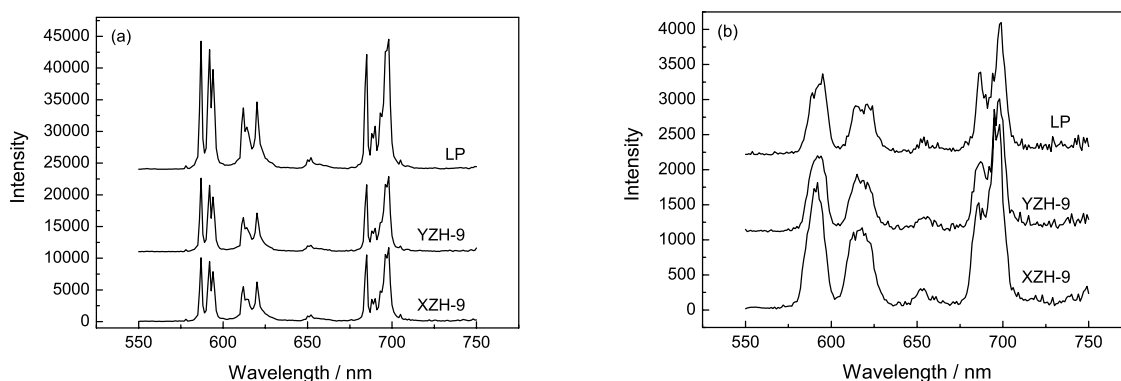


图4 样品在紫外 (a) 和真空紫外 (b) 激发下的发射光谱

Fig.4 Emission spectra of the products under UV (a) and VUV (b) excitation

($J=0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁; 而在真空紫外激发下 (图 4b), XZH-9 的发光强度同时高于 YZH-9 和 LP, 其中 591、616、653 和 698 nm 处的发射峰来自于 Eu³⁺ 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=1,2,3,4)$ 。对于紫外激发 (波长为 254 nm), 对应于材料的电荷转移跃迁态 (CTS) 的激发, 在此能量激发下, Eu 配体 (本文中即对应于 O) 上的一个电子向 Eu 转移, 形成 O-Eu 电荷转移态, Shang^[21] 认为, 材料在纳米尺度时, Eu 局部配位环境发生变化, 导致 CTS 在位形坐标图中偏移, 从而导致 CTS 向 5D 态给予能量的几率降低, 所以其发光强度不如块体材料的高 (图 4a)。而对于真空紫外激发 (对应波长为 147 nm), 通常认为它的机理是, 由于激发源能量较高, 激发能首先直接被基质吸收, 基质再将能量传递给激活剂离子 (基质敏化), 从而引起激活剂离子的发光^[22,23]。基质被激发是因为其价态电子吸收了照射能量之后跃迁到了导带, 激发态的导带电子再向 Eu³⁺ 发光中心传递能量, 最后 Eu³⁺ 辐射

发光。因此, 从这个历程来看, 决定最终 Eu³⁺ 的发光强度有两个因素: 一是基质吸收激发能量的多少; 二是基质向 Eu³⁺ 传递能量的多少。据报道^[24,25], 真空紫外线在磷酸盐、硅酸盐等荧光粉中的穿透深度只在纳米级别, 不像紫外线对样品的穿透深度在微米级别, 因此真空紫外辐射只被颗粒的表层材料吸收, 对于处于相同结晶度的荧光粉来说, 颗粒尺寸越小, 其表面积就会越多, 也就会吸收更多的激发能。而且颗粒尺寸均匀, 也有助于提高荧光粉的发光强度, 从图 2 也可看出, XZH-9 样品的颗粒尺寸要比 YZH-9 均匀一些, 所以, 两者的共同作用, 使得 XZH-9 的发光强度在 147 nm 的真空紫外激发下既高于 LP, 也高于 YZH-9。关于基质向 Eu³⁺ 转移能量几率的大小, 还需进一步研究。

3 结 论

对于荧光粉的发光强度的影响因素, 通常考虑因素都只局限于结晶度, 晶粒大小, 晶粒形貌等, 本文研

究发现,不同的激发机理也是影响其发光强度的一个重要原因。根据不同的激发机理,选择荧光粉的晶粒具有合适的尺寸,如对于紫外激发,晶粒尺寸不易过小,而对于真空紫外激发,在保证晶体优异的结晶度的前提下,可以尽量减小晶粒尺寸。

参 考 文 献

- R.P.Rao, D.J.Devine, RE-activated lanthanide phosphate phosphors for PDP applications, *J.lumin.*, **87-89**, 1260(2000)
- X.Y.Wu, H.P.You, H.T.Cui, X.Q.Zeng, G.H.Hong, C.H.Kim, C.H.Pyun, B.Y.Yu, C.H.Park, Vacuum ultraviolet optical properties of (La, Gd)PO₄:RE³⁺ (RE=Eu, Tb), *Mater. Res. Bull.*, **37**(9), 1531(2002)
- K.S.Sohn, J.Lee, W.Jeon, H.D.Park, Combinatorial searching for Tb³⁺-activated phosphors of high efficiency at vacuum UV excitation, *J. Electro. Soc.*, **150**(8), H182(2003)
- K.K.Lee, Y.C.Kang, Vacuum ultraviolet characteristics of fine GdPO₄: Tb phosphor particles with spherical shape, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5590(2002)
- K.Y.Jung, K.K.Lee, Photoluminescence characteristics of spherical LnPO₄(Tb, Mn) phosphor particles under the UV and VUV illumination, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 1527(2003)
- H.S.Lai, B.J.Chen, W.Xu, Y.H.Xie, X.J.Wang, W.H.Di, Fine particles (Y,Gd)P_xV_{1-x}O₄:Eu³⁺ phosphor for PDP prepared by coprecipitation reaction, *Mater. Lett.*, **60**(11), 1341(2006)
- C.F.Wu, Y.H.Wang, J.Wei, Hydrothermal synthesis and luminescent properties of LnPO₄:Tb (Ln=La, Gd) phosphors under VUV excitation, *J.Alloy and Comp.*, **436**(1-2), 383(2007)
- G.Wakefield, H.A.Keron, P.J. Dobson, J.L.Hutchison, Synthesis and properties of sub-50-nm europium oxide nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, **215**(1), 179(1999)
- H.K.Jung, D.S.Park, Y.C.Park, Preparation and characterization of ZnGa₂O₄:Mn phosphors by multistage precipitation method, *Mater. Res. Bull.*, **34**(1), 43(1999)
- D.K.Williams, B.Bihari, B.M.Tissue, Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic Eu³⁺:Y₂O₃ and comparison to Eu³⁺:Y₂O₃ nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, **B102**(6), 916(1998)
- TONG Jingang, WU Chunfang, WANG Yuhua, CHEN Zuohui, Synthesis of nanorod GdPO₄:Eu³⁺ phosphor and its photoluminescent properties, *Acta Physica Sinica*, **58**(1), 585(2009)
(佟金刚, 吴春芳, 王育华, 陈佐惠, 纳米棒状 GdPO₄:Eu³⁺ 荧光粉的合成及其发光性能的研究, *物理学报*, **58**(1), 585(2009))
- B.M.Tissue, H.B.Yuan, Structure, particle size, and annealing of gas phase-condensed Eu³⁺:Y₂O₃ nanophosphors, *J. Solid Stat.Chem.*, **171**(1-2), 12(2003)
- G.Yao, L.B.Su, X.D.Xu, J.Xu, Eu:Y₂O₃ nano-phosphor prepared by novel energy-saving solution combustion method, *J.Alloy and Comp.*, **462**(1-2), 381(2008)
- T.Kim, S.Kang, Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of nano-crystalline GdBO₃:Eu³⁺ phosphor, *Mater. Res. Bull.*, **40**, 1945(2005)
- Y.H.Wang, C.F.Wu, J.C.Zhang, Hydrothermal synthesis and photoluminescence of novel green-emitting phosphor Y_{1-x}BO₃:xTb³⁺, *Mater. Res.Bull.*, **41**(8), 1571(2006)
- B.Yan, J.F.Gu, Controlled chemical co-precipitation and solid phase synthesis, microstructure and photoluminescence of La₃PO₇:Eu³⁺ phosphors, *J.Non-crystalline Solids*, **355**, 826(2009)
- Y.S.Chang, F.M.Huang, Y.Y.Tsai, L.G.Teoh, Synthesis and photoluminescent properties of YVO₄:Eu³⁺ nano-crystal phosphor prepared by pechini process, *J.Lumin.*, **129**(10), 1181(2009)
- R.Kijkowska, E.Cholewka, B.Duszak, X-ray diffraction and Ir-absorption characteristics of lanthanide orthophosphates obtained by crystallization from phosphoric acid solution, *J. Mater. Sci.*, **38**(2), 223(2003)
- GUANG Shanyi, ZHANG Chao, XU Hongyao, WANG Haiyan, LIN Naibao, Nano Y_{2-x}SiO₅Eu³⁺: preparation, structure effect on emitting properties, emitting mechanism, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **23**(6), 999(2007)
(光善仪, 张超, 徐洪耀, 王海燕, 林乃波, 稀土 Y_{2-x}SiO₅Eu³⁺ 纳米发光材料结构对发光性能影响及发光机理研究, *无机化学学报*, **23**(6), 999(2007))
- YUE Tao, ZHU Lixia, GAO Shiyang, XIA Shuping, Hydrothermal synthesis, FTIR and Raman spectra characterization of magnesium oxysulfate, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **23**(6), 1115(2003)
(岳涛, 朱黎霞, 高世扬, 夏树屏, 硫酸镁化合物的水热合成, FTIR 光谱和 Raman 光谱表征, *光谱学与光谱分析*, **23**(6), 1115(2003))
- C.Y.Shang, X.H.Shang, Y.Q.Qu, M.C.Li, Quenching mechanisms of the optical centers in Eu³⁺-doped nanophosphors under charge transfer excitation, *J. Appl. Phys.*, **108**, 94328(2010)
- B.Moine, G.Bizarri, Why the quest of new rare earth doped phosphors deserves to go on, *Opt. Mater.*, **28**(1-2), 58(2006)
- A.N.Belsky, J.C.Krupa, Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range, *Display*, **19**(4), 185(1999)
- M.H.Modi, G.S.Lodha, P.Srivastava, A.K.Sinha, R.V.Nadekar, Network compaction and surface deformation in the hydrogenated silicon nitride film upon soft X-ray/VUV illumination, *Phys. Rev. B*, **74**(4), 45326(2006)
- M.A.Terekhin, A.N.Vasil'ev, M.Kamada, E.Nakamura, S.Kubota, Effect of quenching processes on the decay of fast luminescence from barium fluoride excited by VUV synchrotron radiation, *Phys. Rev. B*, **52**(5), 3117(1995)