

LaPO₄: Ce, Tb 荧光体的合成及发光性质

彭秀东, 唐锦锋, 周春蕾, 刘超, 余锡宾

(上海师范大学 生命环境科学学院, 上海 200234)

摘要: 以三聚磷酸钠(Na₅P₃O₁₀)和稀土硝酸盐为原料,合成了具有很好发光性能的LaPO₄: Ce, Tb 荧光体. 用XRD, TEM, PL对所合成的荧光体进行了表征,据实验结果,样品的晶体结构属四方体心结构; TEM显示荧光体颗粒分散均匀;样品荧光发射主峰位于543nm,来自于Tb³⁺的⁵D₄ - ⁷F₅跃迁.

关键词: 三聚磷酸钠; LaPO₄; Ce³⁺; Tb³⁺; 发光

中图分类号: O69 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2006)02-0051-04

0 引言

稀土磷酸盐具有极好的荧光性质^[1]、高的量子效率,可用于特种玻璃、激光技术^[2,3]、紧凑型荧光灯、等离子体平板显示^[4]. 稀土 Ce, Tb 掺杂的 LaPO₄ 被广泛地用作荧光灯的绿色荧光体^[5]. 在独居石型 LaPO₄ 荧光体中,上述发光材料的发光效率可达 93%^[6]. 块体 LaPO₄ 材料通常是在 1300 ± 1600 K 下通过高温固相反应制备. 最近 Heike Meyssamy, Karsten Riwozki 等人报道了用湿化学方法制备稀土 Ce, Tb 掺杂的 LaPO₄ 纳米发光材料与溶胶^[7-9], 这种 Ce, Tb 掺杂的 LaPO₄ 纳米材料比块体 LaPO₄: Ce, Tb 具有更优异的发光性能.

本文尝试用三聚磷酸钠作为磷酸根的来源,采用三聚磷酸盐作为螯合剂的均相沉淀方法制得了 Ce³⁺ 共激发的稀土 Ce, Tb 掺杂的 LaPO₄ 纳米发光材料. 由于三聚磷酸盐逐渐水解为磷酸根并在体系中作为稳定剂. 这样控制了稀土磷酸盐的沉降速率,比采用磷酸或者磷酸氢铵沉淀法^[10]得到的粉体微细、均匀. 所制备的纳米发光材料具有很好的分散性能与发光性能.

1 实验部分

实验试剂: 三聚磷酸钠(TPP, 化学纯, 国药集团化学试剂公司), 氨水(分析纯, 上海振兴化工二厂), 硝酸亚铈(分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司), 氧化镧(99.99%, 上海跃龙有色金属有限公司), 氧化铽(99.99%, 上海跃龙有色金属有限公司). 稀土硝酸盐水溶液自制: 将 La₂O₃ 和 Tb₄O₇ 用稀硝酸溶解, 二次蒸馏水稀释定容配制成 0.1 M 的硝酸镧溶液和硝酸铽溶液. 硝酸亚铈用二次蒸馏水溶解直接配制成 0.1 M 水溶液. 合成过程如下: 0.1 mol · L⁻¹ 的 Ln(NO₃)₃ (Ln = La, Ce, Tb) 水溶液与 0.1 mol · L⁻¹ 的 Na₅P₃O₁₀ 水溶液混合, 混合过程进行剧烈的搅拌, 并控制体系的 pH 值在 9 左右, 产生白色乳状液. 把所得乳状液在水浴锅中恒温 90℃ 陈化 3 h. 陈化后的前驱体装入离心试管中离心分离, 转速是 2000r/min. 弃取上层清液, 再用蒸馏水洗涤 2 次, 然后离心, 洗涤. 将所得沉淀置于 40℃ 下真空干燥, 即得到前

收稿日期: 2005-09-20

作者简介: 彭秀东(1981-), 男, 上海师范大学生命与环境科学学院硕士研究生.

驱体. 热处理过程是把样品装入瓷舟放在管式炉中氮气保护下 $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2h.

样品的 XRD 采用日本理学 D/MAX-3C 型 X 射线粉末衍射仪检测, 荧光光谱采用美国 Varian 公司的 Cary Eclipse 荧光光谱仪, 狭缝宽 5nm. TEM 采用 JEM-100CX II 型透射电子显微镜(日本).

2 结果与讨论

TPP(三聚磷酸钠)在水溶液中逐渐水解为磷酸根并在体系中作为螯合剂^[11,12], 水解温度对三聚磷酸盐的水解过程具有促进作用, 据文献报道^[13], 热水浴下三聚磷酸钠先逐渐水解生成正磷酸根(PO_4^{3-})和焦磷酸根($\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$), 然后焦磷酸根再逐渐水解成正磷酸根. 随着体系中正磷酸根越来越多, 生成了大量的稀土磷酸盐胶体粒子, 胶体溶液变得越来越粘稠.

2.1 样品的 TEM 形貌

为了了解样品的形貌与粒径大小情况, 样品进行 TEM 测试. 所得结果如图 1(a,b)所示, 图中可以看出, 前驱体具有很好的分散性和均匀性, 是因为三聚磷酸盐与稀土金属离子具有很强的络合能力, 在三聚磷酸盐逐渐水解的过程中, 既与稀土阳离子发生络合作用, 也可以在所形成的稀土磷酸盐纳米颗粒表面吸附, 所以纳米颗粒表面被带负电性的三聚磷酸根所包围形成双电层结构, 从而颗粒与颗粒之间存在着静电斥力, 阻止了纳米颗粒的团聚, 导致颗粒均匀分散. 而经过高温烧结后荧光体颗粒长大, 粒子具有发生团聚的趋势. 高温烧结的情况下, 颗粒表面三聚磷酸盐会发生分解, 纳米颗粒表面的双电层结构被破坏, 提高了粒子之间相互团聚的趋势.



(a) 所制备前驱体的 TEM

(b) 经烧结后所得荧光体的 TEM

图 1 样品进行 TEM 测试结果

2.2 温度处理对荧光体性质的影响

图 2 是合成的前驱体以及分别经过 $600 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 烧结后的荧光体的 XRD 衍射图谱, XRD 衍射数据与 JCPDS#11-0254 卡片进行对比, 结果表明, 前驱体中大部分的都是无定形的物质, 另外还出现了结构复杂的晶化峰, 主要是生成的磷钨镨矿的衍射峰. 而经过热处理后得到的发光材料的晶体结构是四方体心结构, 其晶胞参数是 $a = 6.904 \text{ \AA}$, $c = 6.035 \text{ \AA}$. 四方体心结构的 LaPO_4 在 600°C 时开始结晶, 结晶度随着烧结温度的增加而变强, 900°C 温度处理后结晶状况比 600°C , 700°C , 800°C 的结晶状况要好.

图 3 是样品在不同温度处理下的荧光发射对比图, 处理温度范围是在 $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$. 样品的发射峰位于 488, 543, 588 和 621nm, 其中 543nm 为最强, 根据 Tb^{3+} 的能级分裂可知, 在基质中 Tb^{3+} 的发光主要来自 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 6, 5, \dots, 0$) 的跃迁. 其中 488nm 的发射峰来自于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 的跃迁, 位于 543nm 的最强发射来自于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 的跃迁, 位于 588nm 和 621nm 的发射峰则分别来自于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的跃迁. 其中, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 的跃迁发射最强. 荧光图谱可以看出, 从 600°C 到 900°C , 随着温度的逐渐提高, 荧光强度逐渐增强.

样品的 TG 和 DTA 图如图 4 所示. 纳米荧光体失重过程分两阶段进行, 第一阶段失重过程是在 200°C 以下, 对应于吸附在纳米颗粒表面的水分子脱附, 与在 $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 处的吸热峰相关联. 第二阶段失重过程发生在 $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$, 这个过程反应使样品在这一温度范围内原始颗粒正逐渐脱去结晶

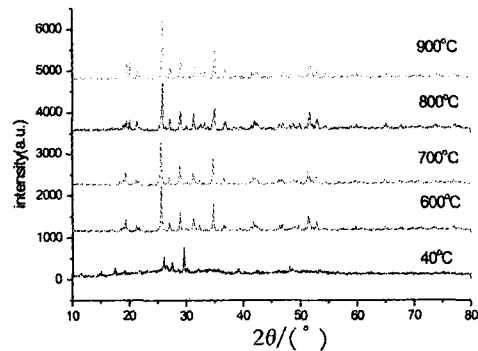


图2 前驱体及经不同温度烧结的荧光体的 XRD 衍射图

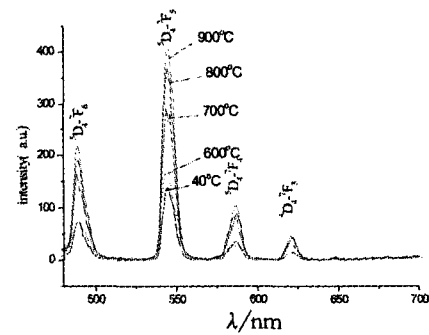


图3 前驱体及经不同温度处理荧光体发射图

水,与这部分失重过程关联的吸热峰处于 250°C. 另外,从图中可以看出,样品从 600°C ~ 900°C 范围内基本没有失重过程,也没有吸热和放热峰,也就是说样品在 600°C 以后没有晶相的转变.

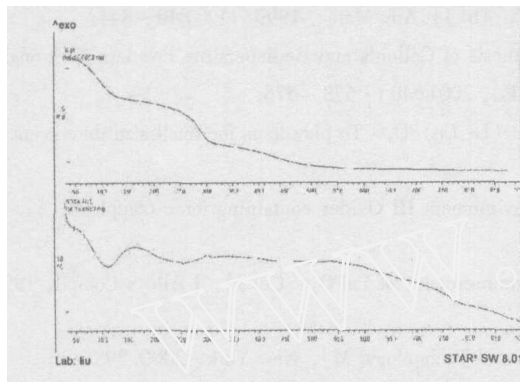
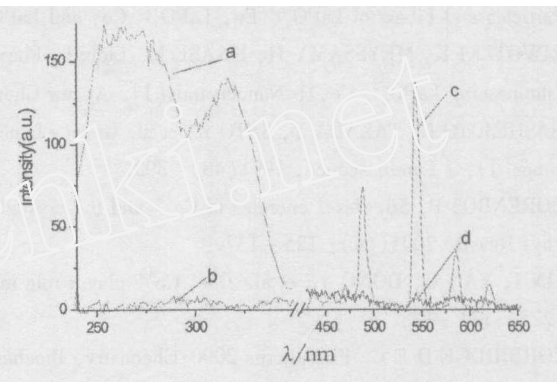


图4 样品的 TG 和 DTA 图

图5 a, c 分别是 $\text{LaPO}_4: \text{Ce}, \text{Tb}$ 的激发光谱和发射光谱;
b, d 分别是 $\text{LaPO}_4: \text{Tb}$ 的激发光谱和发射光谱

2.3 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 的敏化作用

能量传递过程是指某一被激发的中心把激发能的全部或者一部分转交给另一个发光中心的过程. 一般来说,能量传递过程需要敏化剂的发射带与激活剂的吸收带有很大的重叠. 为了研究 Ce^{3+} 在体系中所起的作用,分别做了掺 Ce^{3+} 和未掺 Ce^{3+} 的 $\text{LaPO}_4: \text{Tb}$, 并比较了两者的荧光图谱如图 5 所示. 当用 320nm 单掺 Tb^{3+} 样品时,未发现 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_j$ 跃迁发射峰,这与样品的激发光谱数据是一致的,因为用 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ (543nm) 所得的激发光谱在约 250nm ~ 350nm 范围内均无吸收. 而当在样品中共掺 Ce^{3+} 以后,发射光谱呈现了 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$) 跃迁发射峰,由此可见,当对体系中掺入 Ce^{3+} 后, Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_j$ 跃迁所需能量基本上是由 Ce^{3+} 的激发所提供的. 所以, Ce^{3+} 在体系中起到敏化 Tb^{3+} 发光的作用.

3 结论

对合成的 $\text{LaPO}_4: \text{Ce}, \text{Tb}$ 的荧光体的晶体结构、发光行为进行了研究. 研究表明,荧光体的晶体结构是四方体心结构. 荧光体发射主峰是 543nm,这是来自于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ 跃迁,引入 Ce^{3+} 能够很好地敏化 Tb^{3+} 的发光;用电子显微镜观察,荧光体颗粒分散均匀,三聚磷酸钠在体系中既可以作为正磷酸根的来源,又可以与纳米颗粒表面的稀土离子进行络合作用而使得所合成的荧光体颗粒更加分散.

参考文献:

- [1] DANIELMEYER, WEBER H G. Fluorescence in neodymium ultraphosphate[J]. *J Quantum Electron*, 1972(8): 805 - 808.
- [2] AIBRAND, ATTIG K R, JESSER J P. Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare - Earth[J]. *Mater Res Bull*, 1974(9): 129 - 140.
- [3] RAO R P, DEVINE D J. RE - activated lanthanide phosphate phosphors for PDP applications[J]. *J Luminescence*, 2000(1260): 87 - 89.
- [4] BLASSE G, GRABMEIER B C. *Luminescent Materials*[M]. Springer - Verlag: New York, 1994. 280 - 301.
- [5] MAESTRO P, HUGUENIN D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century[J]. *J Alloys Compd*, 1995(225): 520 - 528.
- [6] SMETS B M. Phosphors based on rare - earth, a new era in fluorescent lighting[J]. *J Mater Chem Phys*, 1987(16): 283 - 299.
- [7] MEYSSAMY H, RIWOTZKI K, KORNOWSKI A, et al. Wet - Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanomaterials: Particles and Fibers of $\text{LaPO}_4: \text{Eu}$, $\text{LaPO}_4: \text{Ce}$, and $\text{LaPO}_4: \text{Ce, Tb}$ [J]. *Adv Mater*, 1999(11): 840 - 844.
- [8] RIWOTZKI K, MEYSSAMY H, HAASE M. Liquid - Phase Synthesis of Colloids and Redispersible Powders of Strongly Luminescing $\text{LaPO}_4: \text{Ce, Tb}$ Nanocrystals[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001(40): 573 - 576.
- [9] HASHIMOTO N, TAKADA Y, SATO K, et al. Green - luminescent $(\text{La, Ce})\text{PO}_4: \text{Tb}$ phosphors for small size fluorescent lamps[J]. *J Luminescence*, 1991(48): 893.
- [10] DORENBOS P. 5d - level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment in Oxides containing ionic complexes[J]. *Phys Rev B*, 2001(64): 125 - 137.
- [11] LIN J, YAO G, DONG Y, et al. Does Ce^{4+} play a role in the luminescence of $\text{LaPO}_4: \text{Ce}$ [J]. *J Alloys Compd*, 1995(225): 124 - 128.
- [12] CORBRIDGE D E C. *Phosphorus 2000: Chemistry, Biochemistry and Technology*[M]. New York: 2000. 398 - 400.
- [13] VALERIE BUISSETTE. Colloidal Synthesis of Luminescent Rhabdophane $\text{LaPO}_4: \text{Ln}^{3+} x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Tb, Eu}$; $x \approx 0.7$) Nanocrystals[J]. *Chem Mater*, 2004(16): 3767 - 3773.

Preparation and luminescence of $\text{LaPO}_4: \text{Ce, Tb}$

PENG Xiu-dong, TANG Jing-feng, ZHOU Chun-lei, LIU Chao, YU Xi-bin

(College of Life and Environment Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: The rare earth phosphate powders ($\text{Re} = \text{La, Ce, Tb}$) were synthesized in an aqueous system. The crystal structure and luminescent property of product were investigated by XRD, TEM, PL. The results show that the crystal structure of sample was cubic body center and the particles distributed uniformly. In the ternary system ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Tb}$), the as-prepared particles showed 543nm green emission resulted which was from terbium $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$ transition.

Key words: sodium tripolyphosphate; lanthanum phosphate; cerium; terbium; luminescence