

纳米棒状 $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的合成 及其发光性能的研究*

佟金刚¹⁾ 吴春芳^{1)†} 王育华^{1)‡} 陈佐惠¹⁾

1) 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

2) 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2008 年 6 月 5 日收到, 2008 年 7 月 14 日收到修改稿)

采用溶解热法合成出了纳米棒状 $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 其中不同磷源和 pH 值对最终产物的形成起着关键的作用. 将纳米棒状和块体 $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光性能进行了对比, 其中与块体 $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉相比, 纳米棒状 $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色纯度得到了改善, 而在激发光谱中, 纳米棒状 $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的基质吸收和 Eu-O 电荷转移跃迁吸收都发生了蓝移.

关键词: 纳米棒, 磷酸钆, 发光性能

PACC: 7855, 6146, 3320N

1. 引 言

由于稀土正磷酸盐在真空紫外区间的高效吸收^[1], 因此有望成为等离子体平板显示器用荧光材料中重要的一类基质材料, 已经有许多研究工作者在关注 Tb^{3+} 掺杂的稀土正磷酸盐在 VUV 激发下的发光性能^[2-8], 对与 Eu^{3+} 掺杂的稀土正磷酸盐荧光粉^[3,9], 其主要发射峰源于 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁, 而且磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (橙色)的强度大于电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (红色)的强度. 因此 Eu^{3+} 掺杂的稀土正磷酸盐荧光粉在 VUV 激发下发橙红光, 而非纯红光. 在纳米荧光粉中, 由于颗粒尺寸减小, 相对于块体荧光粉而言, 其表面积增加, 激活剂离子占据表面的概率也就增高^[10-17]以及纳米荧光粉晶粒的晶格发生扭曲^[18,19], 从而大大降低了 Eu^{3+} 离子在基质中占据格位的对称性, 从而使得纳米荧光粉的红色发射强度比块体荧光粉的红色发射强度有所提高. 因此预期纳米 $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色纯度将比块体 $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色纯度有所提高.

溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的一种

材料制备方法, 只需将水热法中的水换成有机溶剂即可, 它不仅具有与水热法相同的优点, 即反应条件相对温和、合成温度低、产物粒度和形貌可控等, 而且由于有机溶剂本身的特性, 如极性、络合性能, 有时可以起到奇特的效果. 本文采用溶剂热法合成了纳米 $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 并研究了纳米 $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在真空紫外激发下的发光性能.

2. 实 验

以 Gd_2O_3 (99.99%), Eu_2O_3 (99.99%), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (98.5%), 磷酸三乙酯 (A. R.) 为初始原料, 以蒸馏水和无水乙醇 (99.7%) 的混合溶液(水醇的体积比为 1:1)作为溶剂. 具体制备过程为: 首先称取适量的初始原料 Gd_2O_3 和 Eu_2O_3 , 并将它们用硝酸在加热的情况下溶解为澄清溶液, 用氨水调节溶液 pH 值, 再在此溶液中加入适量 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或磷酸三乙酯, 最后加入适量的乙醇并搅拌, 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%, 最后将不锈钢反应釜的螺帽用扳手拧紧, 将反应釜置于烘箱中, 并于合适的温度保温若干小时. 作为对比, 还用固相法于 1250°C, 保温 4 h 合成了块

* 兰州大学本科教学质量工程专项经费支持计划-高年级本科生创新能力支持项目资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wuchf@lzu.edu.cn

体 $\text{GdPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉。

采用日本理学公司的 Rigaku D/max-2400 型转靶多晶 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构,采用日本日立公司的 HITACHI H-600 型透射电子显微镜观察样品的形貌,采用英国 Edinburgh 的 FLS920T 型全功能稳态/瞬态荧光光谱仪测试其发光性能,真空紫外波段的激发光谱和发射光谱用美国 Acton 的 VM-504 型真空单色仪进行测量。

3. 实验结果与讨论

首先考察了不同磷源和溶剂热反应温度对磷酸盐产物结晶性能的影响。图 1 是在 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的 pH 值为 1, 磷源分别采用磷酸氢二氨和磷酸三乙酯, 以及溶剂热反应温度分别为 180°C 和 200°C 时进行反应得到的产物的 XRD 谱图。

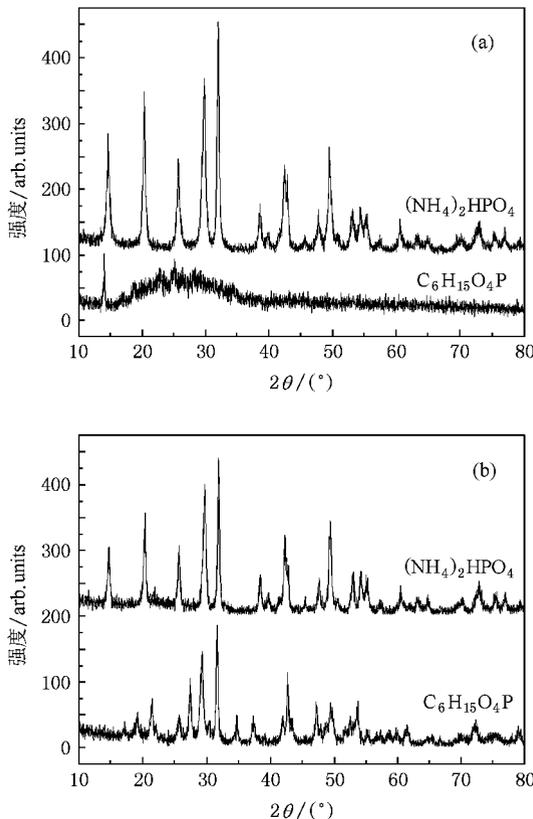


图 1 溶剂热反应在 180°C (a) 和 200°C (b) 进行 4 h 后产物的 XRD 谱图

从图中可看出磷源采用磷酸氢二氨的反应即使温度达到了 200°C 时,得到的产物也依然是含水的六方晶系的 $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 而磷源采用磷酸三乙酯的反应在 180°C 时只得到一个非晶产物,见

图 1(a), 当温度增长到 200°C 时,便得到了单斜晶系的磷酸盐 $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{PO}_4$ 。对于采用磷酸氢二氨做磷源的溶剂热反应,当温度达到 240°C 时,才生成单斜晶系的 $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{PO}_4$, 可见有机磷源试剂比起无机磷源试剂具有更高的活性。

在磷源为磷酸三乙酯的前提下,我们进一步考察了 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的 pH 值对最终产物结晶性能的影响。pH 值取值在酸性范围得到的产物的 XRD 谱图与图 1(b) 中下方的一致,即得到了单斜晶系的 $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{PO}_4$ 。当 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的 pH 值进一步增加,处于碱性范围时 (pH = 9 和 11), 溶剂热反应的产物便与酸性条件下有所不同,在生成单斜晶系的 $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{PO}_4$ 的同时,还生成了六方晶系 $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{PO}_4$ 。由此可知碱性条件不利于单斜晶系的磷酸盐 $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{PO}_4$ 的生成。

$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的 pH 值为 1, 3 和 5 时,溶剂热反应产物的形貌见图 2。从图中可看出,不管 pH 值如何变化,它们的形貌以及大小都比较一致,均为直径为十几纳米,长为 100 nm 的纳米棒。

溶剂热法和固相法制备的样品在 619 nm (或 612 nm) 监控下的激发光谱见图 3(a)。激发光谱中 150 nm 左右的宽峰归属于 PO_4^{3-} 基团的吸收^[3,8], 这和休克尔分子轨道理论计算的结果^[20]以及稀土正磷酸盐的漫反射光谱结果^[1]一致,表明基质向激活剂传递了能量。这个基质吸收峰的位置随不同的合成方法而有所不同,相对于固相法的样品,溶剂热产物的基质吸收峰发生了蓝移,而根据图 2 可知,溶剂热反应产物是由直径在十几纳米,长度在 100 nm 以内的纳米棒状颗粒组成,对于纳米级荧光粉,通常它们的基质吸收都会发生蓝移^[21,22],这是由于量子尺寸效应^[23],即已被电子占据分子轨道能级与未被电子占据分子轨道能级之间的宽度(能隙)随颗粒直径减小而增大。激发光谱中位于 229 nm 左右的宽峰是 O-Eu 电荷转移跃迁带,相对于固相法制备的样品,溶剂热产物的 O-Eu 电荷转移跃迁带也发生了蓝移。O-Eu 电荷转移跃迁带与 O^{2-} , Eu^{3+} 之间的共价性密切相关,它们之间共价性增加(离子性降低)则 O-Eu 电荷转移跃迁带的能量就减小。正如前面所述,溶剂热反应的产物都是一维纳米颗粒,而纳米材料的晶格一般都会膨胀^[24,25],则 O^{2-} , Eu^{3+} 之间的键长就会增加,这导致 O^{2-} , Eu^{3+} 之间离子性增强,于是 O-Eu 电荷转移跃迁带的能量就增加,与本实验中蓝移的结果一致。

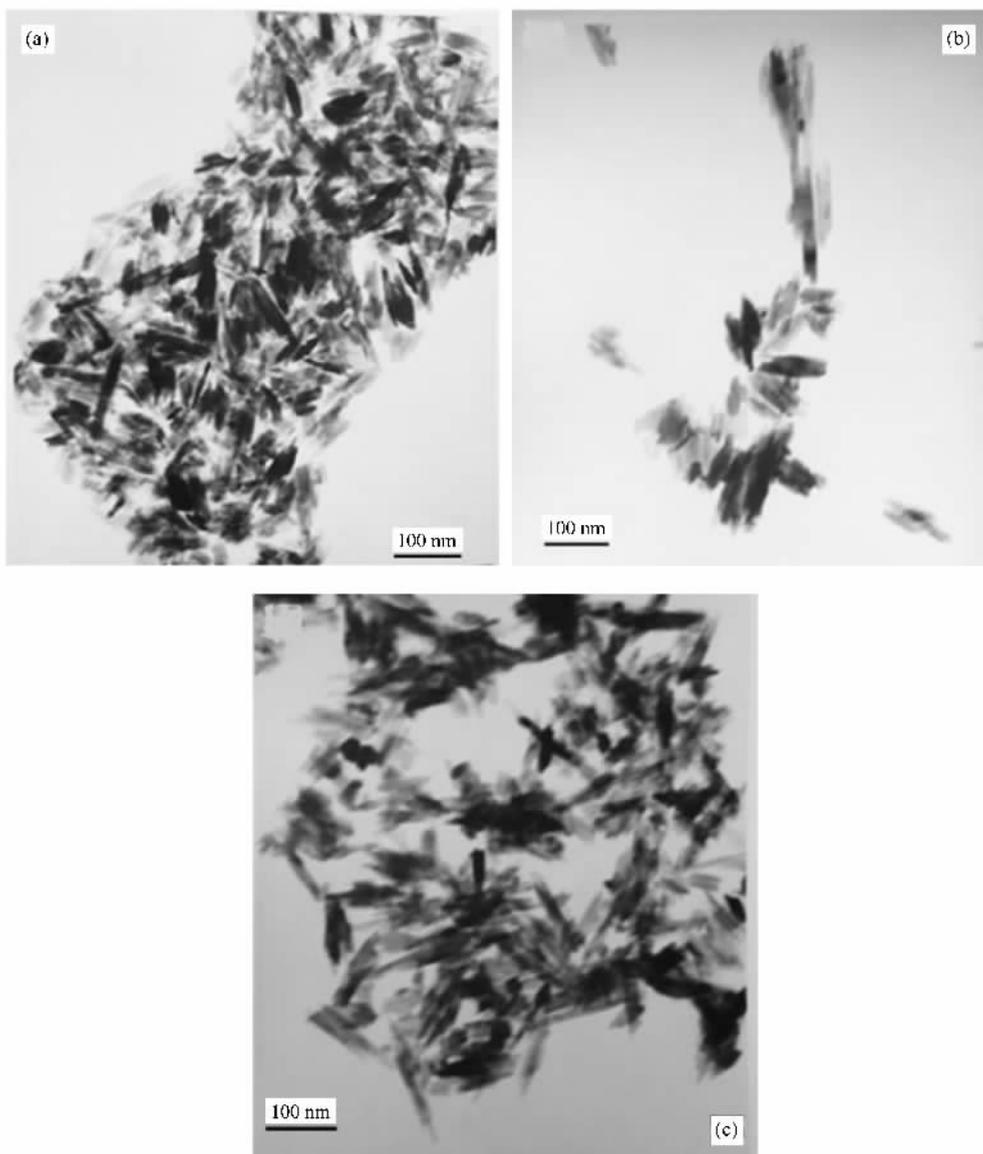


图2 不同的 pH 值时($\text{pH}=1$ (a), $\text{pH}=3$ (b), $\text{pH}=5$ (c)) 溶剂热反应在 200°C 进行 4 h 后产物的 TEM 照片

图 3(b) 是固相法产物与溶剂热产物在 147 nm 激发下的发射光谱的比较. 其中以其橙色发射 ($^5D_0 - ^7F_1$) 的强度作为 1, 来衡量红色发射 ($^5D_0 - ^7F_2$) 与橙色发射的比值, 可以发现溶剂热产物的红橙比远远高于固相法产物, 前者达到了 0.9, 而后者只有 0.5. 结合图 2 可以发现, 具有各向异性形貌(纳米棒)的样品红橙比得到了提高. Yu 等^[26, 27] 根据低温高分辨光谱发现 $\text{LaPO}_4 \cdot \text{Eu}$ 荧光粉颗粒由于具有各向异性, 而在其中出现了 Eu^{3+} 离子的第二种格位, 这种格位将有助于提高红橙比. 另一方面, 溶剂热法产物的颗粒尺寸较小, 为纳米棒, 因此相同体积的情况下其表面积就会比固相法产物

的多, Eu^{3+} 离子占据表面的概率也就越多, 而表面格位的对称性显然要低于内部, 因此这也促使溶剂热产物的红橙比有所提高. 而且据 Wei 等^[21] 报道, 荧光粉晶粒越小, 晶格越扭曲, Eu^{3+} 所占据的格位的对称性就越低, 那么 Eu^{3+} 发射光的红橙比也就会提高, 这与我们的结果一致.

4. 结 论

采用溶剂热法合成出了纳米棒状 $\text{GdPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 对其发光性能进行了表征, 发现纳米棒状 $\text{GdPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 147 nm 激发下的红橙比得到

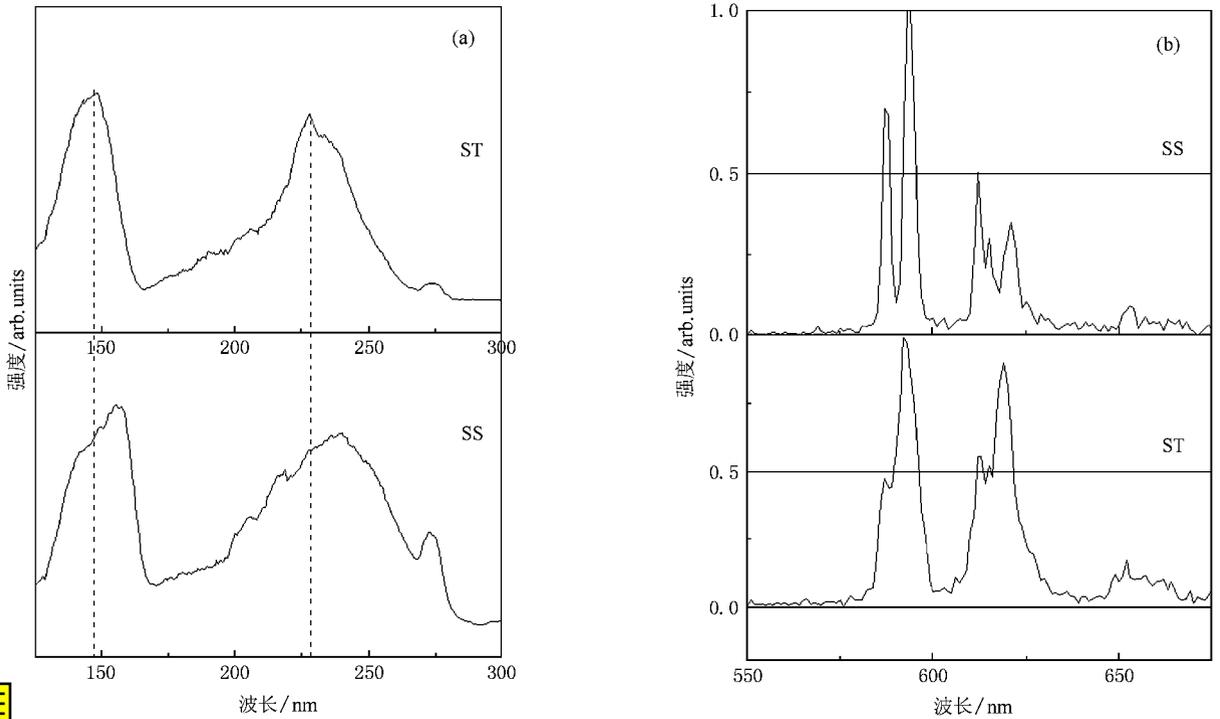


图3 固相法(SS)和溶剂热法(ST)产物的激发光谱(a)和发射光谱(b)

了提高,与固相法产物相比从0.5提高到了0.9;其激发光谱与固相法产物的激发光谱相比,有两个特

点:基质吸收和Eu-O电荷转移跃迁都发生了蓝移,这与它的颗粒形貌有关。

- [1] Nakazawa E, Shiga F 1977 *J. Lumin.* **15** 255
- [2] Rao R P 2003 *J. Electro. Soc.* **150**(8) H165
- [3] Wu X Y, You H P, Cui H T *et al* 2002 *Mater. Res. Bull.* **37** 1531
- [4] Sohn K S, Lee J M, Jeon II W, Park H D 2003 *J. Electro. Soc.* **150**(8) H182
- [5] Kang Y C, Kim E J 2002 *J. Alloy Comp.* **347** 266
- [6] Lenggoro W I, Xia B, Mizushima H *et al* 2001 *Mater. Lett.* **50** 92
- [7] Lee K K, Kang Y C 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 5590
- [8] Wu C F, Wang Y H 2007 *Mater. Lett.* **61** 2416
- [9] Rambabu U, Buddhudu S 2001 *Opt. Mater.* **17** 401
- [10] Gupta S K, Agrawal D C, Mohapatra Y N 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** H239
- [11] Jiang X C, Sun L D, Feng W, Yan C H 2004 *Cry. Grow. Des.* **4** 517
- [12] Wei Z G, Sun L D, Liao C S, Jiang X C, Yan C H 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 3665
- [13] Li Q, Gao L, Yan D 1999 *Chem. Mater.* **11** 533
- [14] Williams D K, Bihari B, Tissue B M, Mchale J M 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 916
- [15] Tissue B M 1998 *Chem. Mater.* **10** 2837
- [16] Tao Y, Zhao G W, Zhang W P, Xia S D 1997 *Res. Bull.* **32** 501
- [17] Eilers H, Tissue B M 1996 *Chem. Phys. Lett.* **251** 74
- [18] Wei Z G, Sun L D, Liao C S, Yin J L, Jiang X C, Yan C H 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 10610
- [19] Lee G H, Kang S 2006 *J. Electrochem. Soc.* **153** H105
- [20] Saito S, Wada K, Onaka R 1974 *J. Phys. Soc. Japan.* **37** 711
- [21] Wei Z G, Sun L D, Liao C S, Jiang X C 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9783
- [22] Konrad A, Fries T, Gahn A *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3129
- [23] Wang M W, Sun L D, Fu X F, Liao C S, Yan C H 2000 *Solid Stat. Commun.* **115** 493
- [24] Igarashi T, Ihara M, Kusunoki T, Ohno K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1549
- [25] Zhang F, Chan S W, Jonathan E S, Apak E, Qiang J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 127
- [26] Yu L X, Song H W, Lu S Z, Liu Z X, Yang L M 2004 *Chem. Phys. Lett.* **399** 384
- [27] Yu L X, Song H W, Lu S Z, Liu Z X, Yang L M, Kong X G 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 16697

Synthesis of nanorod $\text{GdPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ phosphor and its photoluminescent properties *

Tong Jin-Gang¹⁾ Wu Chun-Fang^{1)†} Wang Yu-Hua^{1)‡} Chen Zuo-Hui¹⁾

^{1) School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)}

^{2) Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)}

(Received 5 June 2008 ; revised manuscript received 14 July 2008)

Abstract

Nanorod $\text{GdPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ phosphor was prepared by solvothermal reaction and the phosphorus source and the pH value of the solution were important to the final product. Photoluminescence properties of nanorod $\text{GdPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ phosphor was compared with bulk $\text{GdPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ phosphor. The luminescence colour purity of nanorod $\text{GdPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ phosphor was better than that of the bulk $\text{GdPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ phosphor under 147 nm excitation. The host absorption band and Eu-O charge transfer band of nanorod $\text{GdPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ phosphor were blue shifted compared with the bulk $\text{GdPO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ phosphor.

Keywords : nanorod , phosphate , photoluminescence

PACC : 7855 , 6146 , 3320N

* Project supported by the Lanzhou University Foundation, China.

† Corresponding author. E-mail : wuchf@lzu.edu.cn