

纳米 $YPO_4 :Eu^{3+}$ 的合成及发光性质研究*

张 佳 王育华† 王 丹

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2009 年 1 月 6 日收到, 2009 年 2 月 18 日收到修改稿)

采用水热法合成了纳米 $Y_{1-x}PO_4 :xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) 系列荧光粉, 并对样品进行了热处理. 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 等手段分析了合成样品的结构及形貌. 结果表明合成的样品均为四方磷钇矿结构, 在酸性和碱性条件下分别为球状和细棒状, 且均在纳米尺度. 研究其在真空紫外 (VUV) 激发下的发光性质发现, 样品的激发峰最大值位于 142 nm 左右, 与固相法的样品相比, PO_4^{3-} 在真空紫外区域的吸收带向高能区偏移, Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (619 nm) 发射强度高于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发射强度. 热处理后样品的色纯度和发光强度有了明显改善, 其中 pH 值为 2.5, 掺杂浓度为 $x = 0.20$ 时制得的样品在 1000 °C 热处理后色纯度和发光强度均优于固相法制得的微米级样品, 这主要是由于热处理后, 样品的颗粒长大, 结晶度增加, 缺陷减少引起的.

关键词: $YPO_4 :Eu^{3+}$, 真空紫外, 纳米, 发光性质

PACC: 7855E, 7855, 3320N

1. 引 言

稀土元素作为光学新材料的原料宝库, 被称为 21 世纪的战略元素. 早期的研究发现, $YPO_4 : Tb^{3+}$, Ce^{3+} 及 $(Gd, Y)PO_4 : Tb^{3+}$ 的发光效率比较高, 分别可用于黑光灯和 X 射线增感屏中. 近几年的研究发现, Zr^{4+} , Mn^{2+} 共掺的 YPO_4 荧光粉在 155 nm 附近存在吸收, 在 147 nm 激发下, 因 Zr^{4+} 对 Mn^{2+} 的能量传递作用, 可以观察到 Mn^{2+} 位于 477 nm 处的跃迁发射^[1]. Tb^{3+} 掺杂的 YPO_4 在 150 nm 附近具有很高的吸收效率^[2,3], 采用溶胶-凝胶法合成的 $YPO_4 : Tb^{3+}$, 因形貌规则、缺陷少, 发光效率高于固相法合成的样品^[2]. Eu^{3+} 掺杂的 YPO_4 在真空紫外区域均存在强度很高的基质吸收带, 吸收中心位于 152 nm, 是比较好的真空紫外荧光粉基质^[4], 但由于 Eu^{3+} 占据了 Y^{3+} 的中心对称性格位, 使得 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 发射强度较低, 而位于 590 nm 附近的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发射强度较高, 故色纯度较差. 目前主要采用 VO_4^{3-} 部分取代 YPO_4 中 PO_4^{3-} 改善 $YPO_4 : Eu^{3+}$ 的色纯度, 同时可以提高荧光粉的发射强度^[5,6]. 综上所述, 稀土正磷酸盐 YPO_4 是一类很有发展前途的真空紫外荧光

粉, 在该基质中通过掺杂 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Zr^{4+} 和 Mn^{2+} 可以实现红绿蓝三基色发光. 目前, PDP 商用的红粉荧光粉主要是 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 和 $(Y, Gd)BO_3 : Eu^{3+}$, 但作为实用化的荧光粉, 在等离子体气体 Xe 的 147 nm 激发下, 色纯度较差^[7], 故改善红粉的色纯度是目前迫切需要解决的问题. 鉴于目前在磷酸盐体系中, 红粉的研究工作主要集中在 UV 区, VUV 性质的研究工作相对较少, 考虑到 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁对其周围的晶体场环境敏感, 故尝试水热法合成纳米 $YPO_4 : Eu^{3+}$, 提高材料在近表面区域的混乱度, 改变 Eu^{3+} 周围晶体场的对称性, 从而得到较理想的红光发射.

2. 实 验

本实验以 Y_2O_3 (99.99%), $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (99%), HNO_3 (65%—68%), 稀氨水和 Eu_2O_3 (99.99%) 为初始原料, 按化学计量比 $Y_{1-x}PO_4 : xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) 称取初始原料, 首先把 Y_2O_3 , Eu_2O_3 溶于浓 HNO_3 中形成水溶液, 再加入 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, 以氨水和硝酸调节反应溶液的 pH 值在 0—11 内, 最后把配好的溶液置于 50 mL 高压釜内, 溶液占据釜体积的 50% 左右, 反应温度控制在 210 °C,

* 国家自然科学基金 (批准号: 30874061) 和广东省教育部产学研结合计划 (批准号: 0712226100023) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wyh@lzu.edu.cn

在烘箱中保温 5 h 后,随炉冷却到室温,再用离心机使溶液和产物分离,用蒸馏水反复冲洗产物,在 90 °C 左右烘干,最终得到系列 $Y_{1-x}PO_4 \cdot xEu^{3+}$ 白色粉末状产物.选取部分样品在 600—1200 °C 下进行热处理.

样品的物相采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪进行检测,工作条件为 40 kV/60 mA, X 射线发生器采用 $CuK\alpha$, 射线束波长为 1.54178 Å, 扫描步进为 0.02°, 扫描范围为 10°—80°. SEM 采用日本电子公司(JEOL)的 JSM-5600 型号扫描电子显微镜观察粉末样品的形貌. VUV 性质通过 FLS920T 分光光度计和 VM504 真空紫外单色器进行测试,其激发光谱通过水杨酸钠在相同的测试条件下进行校正.

3. 结果与讨论

由于 pH 值的不同会影响样品的发光性能,故通过调节 pH 值在 0—11 内确定最佳 pH 值.图 1 为不同 pH 值下 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 的 XRD 图片,所有图谱和 PDF 卡片(11-0254)都符合得很好,未出现杂质相,为四方磷钇矿结构.由图可见,随着 pH 值的增大,样品的衍射峰的强度降低,半波宽变宽,说明增大 pH 值降低了样品的结晶度,使样品的结晶晶粒变小.根据谢乐公式计算得, $pH = 0.5, 1.5, 2.5,$

4.0, 5.0, 7.5, 8.0, 9.0 和 10.0 时,晶粒平均尺寸分别为 36, 34, 37, 24, 22, 18, 16, 15 和 8 nm. 随 pH 值的增大,晶粒尺度总趋势在减小,但有微小的波动.图 1 中 $pH = 2.5$ 与 $pH = 9.0$ 时样品的 XRD 三强峰的相对比例及位置发生了变化,可推测晶粒的生长可能出现了择优取向.

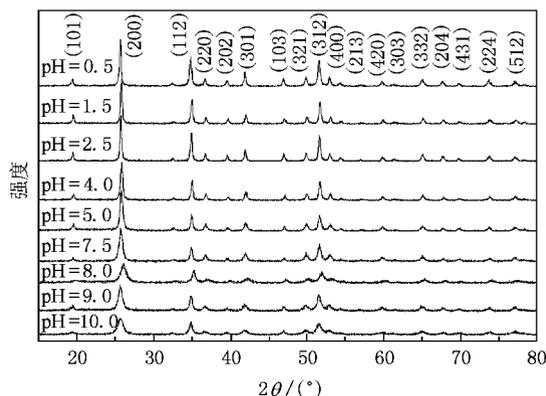


图 1 不同 pH 值下合成 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 系列样品的 XRD 图

图 2 为 $pH = 2.5$ 与 9.0 时制得的样品 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 的 SEM 图,合成的样品均属于纳米级荧光粉,但二者的颗粒形状不同. $pH = 2.5$ 时制得的样品如图 2(a)所示,颗粒为球形; $pH = 9.0$ 时制得的样品如图 2(b)(c)所示,颗粒为细棒状.这与上述 XRD 分析结果一致.

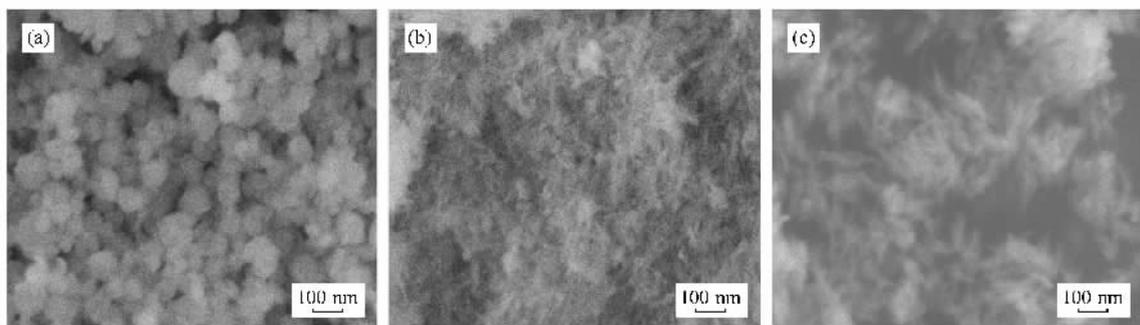


图 2 在 $pH = 2.5$ (a) 和 $pH = 9.0$ (b)(c) 条件下制得的 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 样品的 SEM 图

为了增强样品的结晶度,提高发射强度,对样品进行了热处理.图 3 为 $pH = 2.5$ 条件下制得的 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 在 600, 800, 1000 和 1200 °C 热处理后的 XRD 图.样品均为单相.根据谢乐公式计算得,热处理温度为 600, 800, 1000 和 1200 °C 时晶粒平均尺寸分别为 45, 39, 44 和 90 nm. 600—1000 °C 热处理后晶粒尺寸变化不大,但 1200 °C 热处理后晶粒尺寸明显

增大,但均在纳米尺度.

图 4 为固相法和水热法并热处理后 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 的真空紫外激发光谱,它主要由 3 个宽带吸收峰组成,其中水热法并热处理后样品的光谱中峰位最大值分别位于 142, 183 和 225 nm. 根据文献 [8], 142 nm 附近的吸收带属于 PO_4^{3-} 基团吸收,与固相法的 152 nm 相比,水热法合成的 $Y_{0.95}PO_4 \cdot$

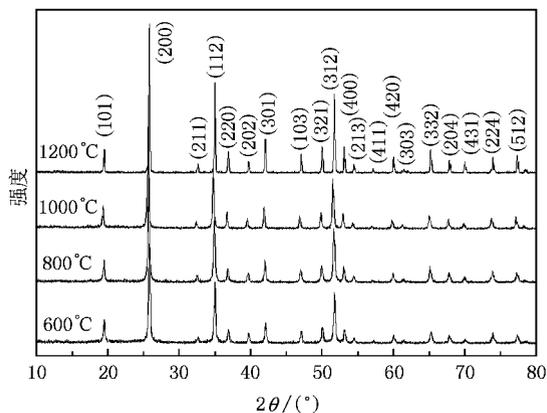


图 3 不同温度热处理后 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 的 XRD 图

$0.05Eu^{3+}$ 的 PO_4^{3-} 吸收带向高能区域偏移,原因是水热法合成的 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 颗粒直径大部分分布在纳米量级,电子运动受限,导致能隙变大,基质吸收带向高能区域移动;183 nm 附近的吸收可能为 $O^{2-} - Y^{3+}$ 电荷迁移带,而 225 nm 附近的吸收为 $O^{2-} - Eu^{3+}$ 电荷迁移带^[9]。由图可见, $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 可以有效地吸收真空紫外区域的激发能,且 pH = 2.5 时采用水热法并热处理后的样品的激发光谱最强。

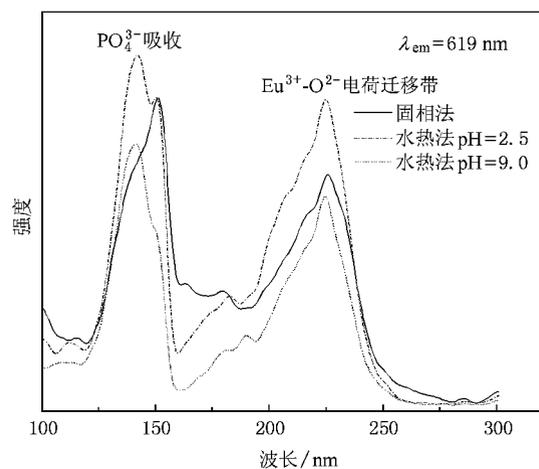


图 4 水热法并热处理后和固相法制得的 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 的激发光谱

图 5 为 147 nm 激发下 pH = 2.5 和 9.0 时制得的 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 样品在 1000 °C 热处理后的发射光谱图,其中 619 nm 处的发射峰属于 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁,583—603 nm 及 688—710 nm 范围的发射峰分别对应 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁。由于纳米量级的样品在近表面区域的混乱度比较高,破坏了 Eu^{3+} 周围的晶体场的对称性,根据文献[10, 11],

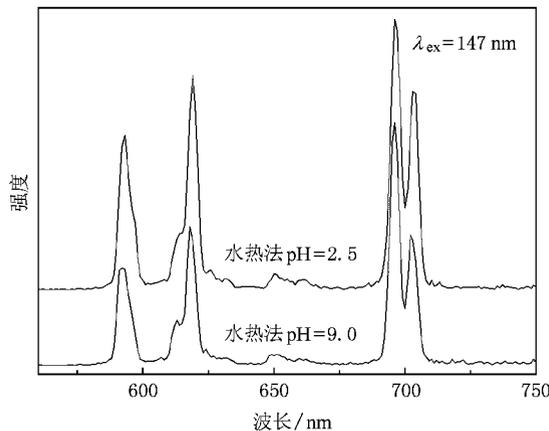


图 5 1000 °C 热处理后不同 pH 值下的 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 的发射光谱

Eu^{3+} 格位偏移了反演对称中心,则电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ 发射占主导地位。由图可知, pH = 2.5 比 pH = 9.0 条件下的样品的发光强度高,原因是前者的结晶度好,缺陷较少,故对 pH = 2.5 的样品在不同温度下进行了热处理,发射光谱如图 6 所示,热处理后样品的发射强度比热处理前有了明显提高,且随热处理温度的提高,619 nm 发射在 1000 °C 达到了最大值,且超过了固相法的发射强度,主要是因为热处理后,晶粒长大,但仍在纳米量级,结晶度增加,缺陷减少,从而提高了发射强度。继续升高温度,则红橙比与发射强度均下降,原因可能是在较小的纳米粒子中,较大比例的表面和界面在一定程度上阻止了发光中心到猝灭中心的能量传递,导致了纳米粒子具有较高的掺杂浓度^[12],1200 °C 热处理后,晶粒明显长大,上述效应受到影响,以致于出现了 Eu^{3+} 浓度

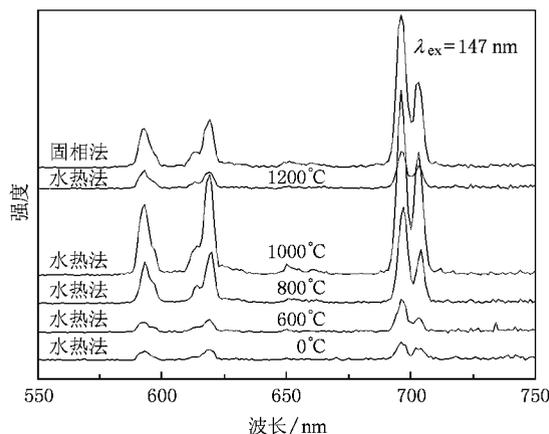


图 6 固相法及水热法并在不同温度热处理后制得的 $Y_{0.95}PO_4 \cdot 0.05Eu^{3+}$ 的发射光谱

猝灭,或者可能是因为热处理温度太高,样品有少量分解,其具体原因还有待于进一步研究.

表 1 为固相法和水热法并热处理后制得样品的色坐标和红橙比,采用水热法 ($\text{pH} = 2.5$) 合成的样品在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后算得的色坐标 ($0.643, 0.357$) 最接近标准值 ($0.67, 0.33$), 故色纯度最好.

表 1 不同实验条件下 $\text{Y}_{0.95}\text{PO}_4 : 0.05\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标和红橙比

实验方法	热处理温度/ $^\circ\text{C}$	色坐标	红橙比
固相法		(0.640, 0.360)	1.233
水热法 ($\text{pH} = 2.5$)	0	(0.619, 0.380)	1.203
	600	(0.628, 0.372)	1.569
	800	(0.641, 0.358)	1.230
	1000	(0.643, 0.357)	1.434
	1200	(0.630, 0.370)	0.880
水热法 ($\text{pH} = 9.0$)	0	(0.629, 0.370)	1.259
	1000	(0.624, 0.375)	1.425

为了进一步提高样品的发射强度,合成了 $\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) 系列样品,图 7 为其在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的 XRD 图.所有图均与 PDF 卡片 (11-0254) 符合得很好,故全部为单相.在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热

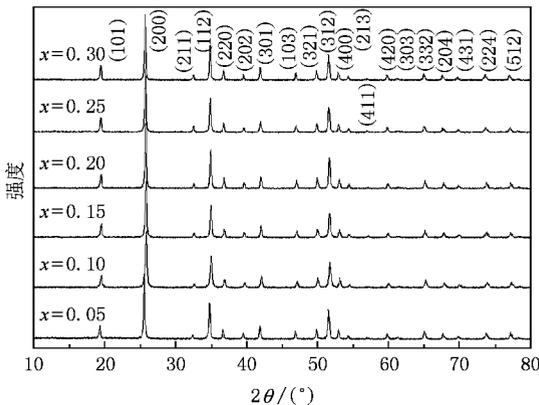


图 7 $\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ 系列样品 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的 XRD 图

处理后样品 $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ 和 0.30 时,平均粒度分别为 $45, 33, 39, 47, 46$ 和 42 nm .可见,不同掺杂浓度下样品的平均粒度没有太大变化,且均在纳米尺度.

图 8 为 $\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) 系列样品在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的发射光谱,由图 8 可知当 $x = 0.2$ 时,强度最大,经计算,红橙比为 1.582 ,色坐标为 ($0.648, 0.352$),也最接近标准值.当 $x > 0.2$ 时,发射强度降低,原因是 Eu^{3+} 发生了浓度猝灭.

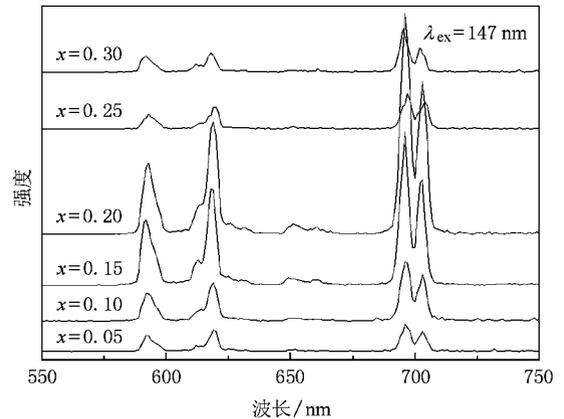


图 8 $\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ 系列样品在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的发射光谱

4. 结 论

本文采用水热法合成了纳米级 $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,对真空紫外激发下的发光性质进行了分析和解释,发现在酸性和碱性下所得样品的形貌不同,但均在纳米尺度,UVV 激发下的激发峰的最大值位于 142 nm ,相对于固相法向高能区有一定偏移, Eu^{3+} 红光发射峰位于 619 nm ,热处理后,发光强度和色纯度有了明显改善, pH 值为 2.5 ,且 Eu^{3+} 的掺杂量为 20% 时制得的样品 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后在强度和色纯度上均达到了最好.

- [1] Kaneyoshi M 2006 *J. Lumin.* **121** 102
- [2] Di W H, Wang X J, Chen B J, Lai H S, Zhao X X 2005 *Opt. Mater.* **27** 1386
- [3] Nakazawa E 2002 *J. Lumin.* **100** 89
- [4] Nakazawa E, Shiga F 1977 *J. Lumin.* **15** 255
- [5] Yan B, Su X Q 2005 *Mat. Sci. Eng. B-Solid* **116** 196
- [6] Yu M, Lin J, Zhou Y H, Pang M L, Han X M, Wang S B 2003 *Thin Solid Films* **444** 245
- [7] Luo W X, Huang S H, You F T, Peng H S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1765 (in Chinese) 罗文雄,黄世华,由芳田,彭洪尚 2007 物理学报 **56** 1765]
- [8] Wu C F, Wang Y H, Wei J 2007 *J. Alloy. Compd.* **436** 383

- [9] Zeng X Q , Im S J , Jang S H , Kim Y M , Park H B , Son S H , Hatanaka H , Kim G Y , Kim S G 2006 *J. Lumin.* **121** 1 Chinese [苟 婧、王育华、李 峰、何 玲 2006 物理学报 **55** 4310]
- [10] Yin M , Lou L R , Zhang W P , Xia S D 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1207 (in Chinese [尹 民、楼立人、张慰萍、夏上达 1998 物理学报 **47** 1207]
- [11] Gou J , Wang Y H , Li F , He L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4310 (in Chinese [苟 婧、王育华、李 峰、何 玲 2006 物理学报 **55** 4310]
- [12] Sun Y S , Chen D , Wei K , Wu F Y , Gu Z Y , Chen H , Li F 2001 *Spectrosc. Spect. Anal.* **21** 339 (in Chinese [孙曰圣、陈 达、魏 坤、吴芳英、辜子英、陈 虹、李 2001 光谱学与光谱分析 **21** 339]

Synthesis and luminescence properties of $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ nanophosphor^{*}

Zhang Jia Wang Yu-Hua[†] Wang Dan

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

(Received 6 January 2009 ; revised manuscript received 18 February 2009)

Abstract

A series of nanophosphors of $\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) were synthesized by a mild hydrothermal method with post heat treatment. The structure and morphology of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that these nanophosphors have tetragonal structure with spherical and fine rod-like morphologies in acidic and alkaline condition , respectively , but all are on the nanoscale. The photoluminescence (PL) properties were also investigated under vacuum ultraviolet (VUV) excitation. Compared with samples prepared by solid state reaction , the PO_4^{3-} absorption band located at 142 nm in vacuum ultraviolet region shifts towards high-energy direction. The intensity of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (619 nm) emission peak of Eu^{3+} is higher than that of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. After heat treatment , the color purity and luminous intensity of the phosphors can be greatly improved. The PL intensity of optimized phosphor is superior to that of samples prepared by solid state reaction. These phenomena can be attributed to the improved crystallinity and reduced defects.

Keywords : $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$, vacuum ultraviolet , nanoscale , luminescence properties

PACC : 7855E , 7855 , 3320N

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874061) and the Joint Program of Guangdong Province-Ministry of Education of China on Industry , University and Research Institute Integration , China (Grant No. 0712226100023).

[†] Corresponding author. E-mail : wyh@lzu.edu.cn