

新型红色发光材料 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的合成及发光性质研究

金 叶^{1,2}, 秦伟平^{3*}, 张继森¹, 王 艳^{1,2}, 曹春燕^{1,2}, 张继双^{1,2}, 任新光¹

1. 中国科学院激发态物理重点实验室, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

3. 集成光电子国家重点联合实验室, 吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012

摘 要 用固相法合成了 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$, 用 X 射线衍射仪测定了其晶体结构, 室温下用 Hitachi F-4500 测定了其光致发光性质。结果表明合成的 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 属单斜相结构, Eu^{3+} 在单斜结构的 La_3PO_7 基质中占据非对称性格位。在 254 nm 光激发下, $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 发射出较强的红光, 表明 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁强度远大于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的跃迁强度, 其色坐标和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标位置相近。另外, 还研究了 Eu^{3+} 在体相 La_3PO_7 材料中的猝灭浓度, 发现当掺杂 Eu^{3+} 浓度增大到 7.6 mol% 时, 出现浓度猝灭。

关键词 固相法; $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$; 红色发光材料

中图分类号: O482.3; O614.3 DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2768-04

引 言

随着大屏幕平板显示技术, 特别是彩色等离子平板显示 (PDP) 技术的飞速发展, 对显示用发光材料的研究引起了人们的广泛兴趣^[1-6]。人们先后研制出了稀土掺杂的氧化钇、硼酸盐以及硫氧盐等几种主要的发光材料。目前应用比较广泛的是 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和掺杂的硼酸盐基质材料, 如: $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ^[7]。但是, 在 PDP 使用的红色荧光粉中, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (主发射位于 613 nm) 的缺点是亮度不够, 其价格也是在三基色荧光粉中最高的^[8]; 而对于 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$, 其色纯度低于国家电视标准委员会 (NTSC) 标准。荧光粉的色纯度是影响图像全色显示的主要指标, $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 面临的最大问题是色纯度不能满足要求。为了解决这些问题, 改善现有的红光材料或研制开发新的红光材料是非常必要的。这里, 我们研制出了一种钨掺杂的含氧磷酸盐新型红光材料, 并对其发光性质进行了研究^[9]。

本文采用固相烧结法制备了具有红光发射特性的 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 体相发光材料。XRD 结构分析表明 La_3PO_7 属单斜相材料; 光谱分析表明, 在 254 nm 紫外光激发下 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 对应的色坐标为 (0.63, 0.37), 与 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标 (0.648, 0.347) 及 NTSC 标准红色色坐标 (0.67, 0.33) 都非常接近。本文还通过研究不同掺杂浓度的

$\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 发射光谱寻找到了 Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度 (7.6 mol%)。

1 实 验

1.1 样品制备

实验中采用高温固相法制备发光粉体。原材料采用分析纯的 La_2O_3 , Eu_2O_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 。将原料按 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 化学计量比称量, 研磨 2 h, 放入高温马弗炉中 1200 °C 煅烧 4 h。自然冷却即得 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉末。

1.2 样品表征

样品结构用 X 射线衍射仪进行分析表征; 样品的光谱由 Hitachi F-4500 荧光光度计测定, 激发光源为 Xe 灯, 激发波长 254 nm, 狭缝宽度 2.5 nm。

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的晶体结构

$\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 衍射图谱如图 1 所示。其谱线与标准卡片 JCPDS 中的 49-1023 单斜相一致。从衍射图谱可以看出, 样品为单一的 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 纯相, 不存在其他杂相, 属单斜晶系, $a = 1.308 \text{ nm}$, $b = 1.358 \text{ nm}$, $c = 1.2429 \text{ nm}$, 属于单斜晶系的 $\text{Cm}(8)$ 空间群。

收稿日期: 2007-07-02, 修订日期: 2007-10-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10474096, 50672030) 资助

作者简介: 金 叶, 女, 1982 年生, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所硕士研究生

e-mail: jinye3446@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: wpqin@jlu.edu.cn

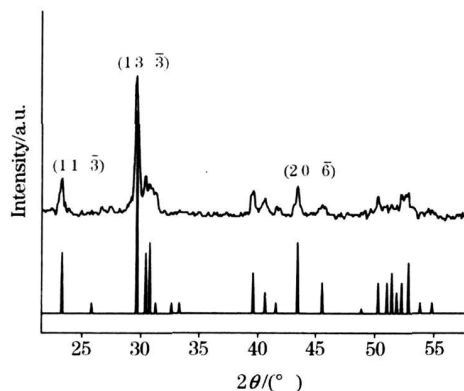


Fig 1 XRD patterns of $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

2.2 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的发光行为

在 254 nm 光激发下 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的室温发射光谱如图 2 所示。光谱中的锐线对应于 Eu^{3+} 的 $^5D_1 \rightarrow ^7F_{1,2}$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 的跃迁。图 2 可以看出, $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ 的跃迁在 $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ 的跃迁中占据主要地位; 在发射谱线中相应于红色波长的 613.8 nm 处存在一个比较强的发射峰, 对应于 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁。因为材料中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁占主导地位, 使 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 发射出很强的红光。根据 $J-O$ 理论^[10, 11], 不同的 J 能级之间的跃迁强度和 Eu^{3+} 所占据格位的对称性有关。一般说来, 三价稀土离子的发射光谱主要发生在内层的 $4f \rightarrow 4f$ 能级之间的跃迁。根据选择定则, 这种 $\Delta l = 0$ 的电偶极跃迁是宇称禁戒的。实验上可以观测到这种跃迁主要是由于 $4f$ 组态与相反宇称的组态发生混合, 或对称性偏离反演中心, 使原属禁戒的 $f-f$ 跃迁变为允许的^[12]。对于 Eu^{3+} 而言, 其电偶极跃迁的强弱依赖于 Eu^{3+} 所占据格位的对称性。当 Eu^{3+} 占据对称中心的格位时, 磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 比较强, 而电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 相对较弱; 反之, 当 Eu^{3+} 占据非对称中心的格位时电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 较强。处于 La_3PO_7 基质中的 Eu^{3+} 的电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 占主导地位, 说明在 La_3PO_7 中 Eu^{3+} 占据非对称中心格位。

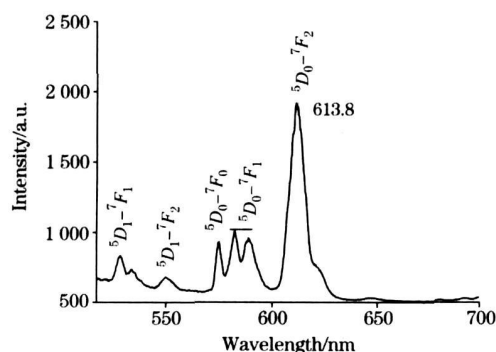


Fig 2 Emission spectrum of $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ under 254 nm excitation at room temperature

图 3 是 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 614$ nm), 其中波长 200~300 nm 的宽带是 Eu^{3+} 电荷迁移带(CTB), 波长

大于 300 nm 的锐线谱对应于 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁, 各峰所对应的跃迁都已标注在图中。电子从氧的充满的分子轨道迁移至稀土离子内部的部分填充的 $4f$ 壳层, 从而在光谱上产生较宽的电荷迁移带。在激发光谱中并没有观测到 $\text{La}-\text{O}$ 基质吸收峰。

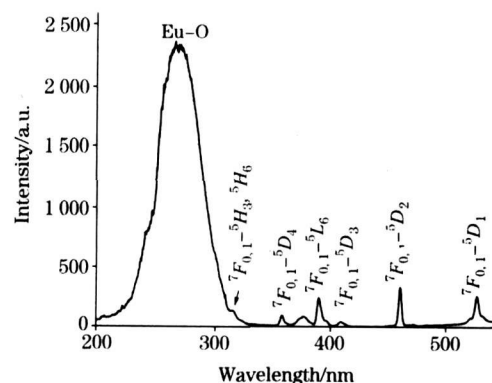


Fig 3 Excitation spectrum of $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ at room temperature ($\lambda_{\text{em}} = 614$ nm)

2.3 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标

图 4 是国际照明委员会(CIE) 1931 年制定的色度图, 我们利用这个色度图简便而明确地描述了 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标。根据其发射光谱, 可以得出它所对应的色坐标为 (0.63, 0.37), 与 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标(0.648, 0.347)接近, NTSC 红色标准色坐标是(0.67, 0.33)^[14]。在红色区域, 我们用 3 个小圆圈大致标定了 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ (上)、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (中) 和 NTSC 红色标准色坐标(下)的位置。从图中可以看出, $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标位置非常相近, 都位于红色区域内。但是, 作为基质材料, La_3PO_7 比 Y_2O_3 这种稀土基质材料要经济很多。

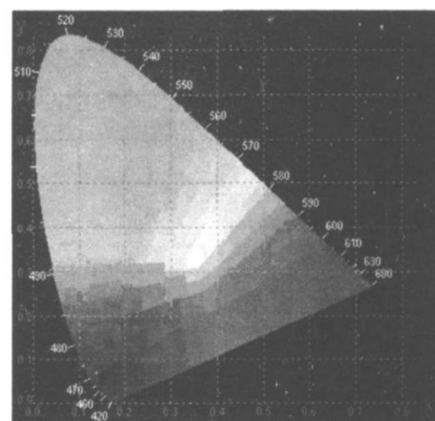


Fig 4 CIE diagram of $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

2.4 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的浓度猝灭

发光离子的掺入浓度对材料发光性能的影响是研究发光材料的重要问题。一般随着掺杂离子浓度的逐渐增大, 发光体的发光强度是先增大然后开始逐渐降低, 到一定浓度时发光消失。这种随着掺杂离子浓度的增加而发生的发光猝灭现象称之为浓度猝灭。在浓度猝灭中, 发光中心通过能量传输

将激发能转移到其他位置(其他发光中心或无辐射猝灭中心),其发光效率和强度都随之减低。图 5 是 613.8 nm 处 Eu^{3+} 的发光强度随 Eu^{3+} 浓度变化的趋势图。如图所示,在 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 的发光先经历了一个递增过程,然后

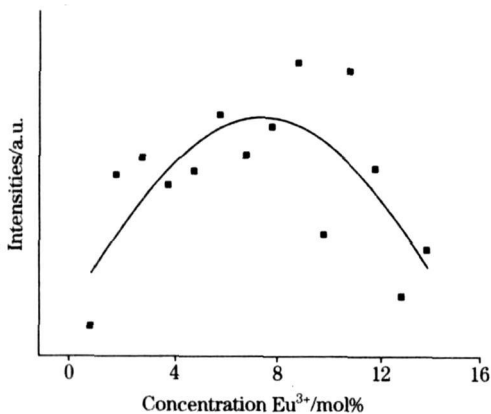


Fig 5 Luminescence intensity of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition varied with the concentration of Eu^{3+}

又经历了递减的过程。当 Eu^{3+} 的浓度为 7.6 mol% 时,其发光强度达到最大值;继续增加 Eu^{3+} 的浓度, $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的发光呈减弱趋势,表现为浓度猝灭过程的发生。猝灭浓度为发光强度开始下降时的浓度点,实验中获得 Eu^{3+} 的猝灭点为 7.6 mol%,即当 Eu^{3+} 浓度超过 7.6 mol% 时,其能量开始转移给其他发光中心和周围的晶格缺陷,造成自身发光强度的下降。因此,在 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 这种基质材料中, Eu^{3+} 的最佳的掺杂浓度是 7.6 mol%。

3 结 论

用高温固相法合成了新型的红色发光材料 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$,并研究了其发光性质。由于 Eu^{3+} 离子在 La_3PO_7 中占据非对称性格位,在 254 nm 光激发下, $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 发射出较强的红光,在色度图中具有与 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标相近的位置。总的来说, $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 相比具有相近的色纯度且制造成本更加经济,是一种潜在的红色发光材料。

参 考 文 献

- [1] PENG Zhi-wei, WANG Ling-ling, LIU Huang-qing, et al(彭智伟,王玲玲,刘晃清,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 427.
- [2] Tsutae Shineda. Proceedings of the 8th Asian Symposium on information Display, Nanjing, China, 2004. 1.
- [3] Ronda C R. J. Lumin., 1997, 72-74: 49.
- [4] DONG Yan, JIANG Jian-qing, XIAO Rui, et al(董岩,蒋建清,肖睿,等). J. Chin. Rare Earth Soc. (中国稀土学报), 2004, 22(2): 201.
- [5] LI Fan, LI Yang-sheng, HU You-gen(李帆,李样生,胡友根). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1069.
- [6] LAI Hua-sheng, CHEN Bao-jiu, XU Wu, et al(赖华生,陈宝玖,许武,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 1929.
- [7] LUO Wen-xiong, HUANG Shi-hua, YOU Fang-tian, et al(罗文雄,黄世华,由芳田,等). Chin. Phys. Soc. (物理学报), 2007, 56(3): 1765.
- [8] DENG Xin-rong, HU Guo-rong, PENG Zhong-bing, et al(邓新荣,胡国荣,彭忠兵,等). Materials Review (材料导报), 2006, 20(2): 40.
- [9] JIN Ye, QIN Wei-ping, ZHANG Ji-shen, et al(金叶,秦伟平,张继深,等). Chin. J. Lumin. (发光学报), 2007, 28(2): 214.
- [10] Judd B R. Physical Review, 1962, 127(3): 750.
- [11] Ofelt G S. Journal of Chemical Physics, 1962, 37(3): 511.
- [12] SU Qiang(苏 锵). Chemistry of Rare Earth(稀土化学). Zhengzhou: Henan Science and Technology Press(郑州:河南科学技术出版社), 1993. 262.

A Novel Red Phosphor ($\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$) Prepared by Solid State Method

JIN Ye^{1,2}, QIN Wei-ping^{3*}, ZHANG Ji-shen¹, WANG Yan^{1,2}, CAO Chun-yan^{1,2}, ZHANG Ji-shuang^{1,2}, REN Xin-guang¹

1. Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China
3. State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science & Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China

Abstract Novel red phosphor, Eu^{3+} -doped oxyphosphate ($\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$), was synthesized by a solid state method under high temperature. All the starting materials were analytical grade. La_2O_3 , Eu_2O_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ weighed in appropriated molar ratios and ground in an agate mortar. Then the powder was treated under 1 000 °C. The crystal phase of $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ was

investigated by X-ray diffraction (XRD) using a Cu target radiation resource ($\lambda = 1.54078 \text{ \AA}$) and exhibited prominent peaks accordant with JCPDS standard card (33-0720) of La_3PO_7 in monoclinic phase. Emission and excitation spectra of $\text{La}_3\text{PO}_7: \text{Eu}^{3+}$ were recorded at room temperature using a fluorescence spectrometer (Hitachi F-4500). Under 254 nm excitation, intense red fluorescence was observed from $\text{La}_3\text{PO}_7: \text{Eu}^{3+}$, which was assigned to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition of Eu^{3+} ions. The intensity of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition is stronger than that of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition, showing that the Eu^{3+} ions were in the non-centrosymmetric sites in La_3PO_7 . The Commission International de l'Eclairage (CIE) coordinate of $\text{La}_3\text{PO}_7: \text{Eu}^{3+}$ is (0.63, 0.37) in the red area of CIE1931 XY chromaticity coordinate graph and close to that of $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$, but the cost of La_3PO_7 host is lower. This novel material may have potential applications in plasma display panels and Hg-free fluorescent lamps in the future.

Keywords $\text{La}_3\text{PO}_7: \text{Eu}^{3+}$; Solid state method; Novel red phosphor; Quenching concentration

* Corresponding author

(Received Jul. 2, 2007; accepted Oct. 16, 2007)

(上接 2767 页)

19-23 Third International Congress on Operando Spectroscopy (Operando-III): Recent Developments and Future Perspectives in Spectroscopy of Working Catalysts,
Rostock-Warnemünde, Germany;

Contact: Secretariat: Operando III, Leibniz-Institut für Katalyse, an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Str. 29 a, D-18059 Rostock, Germany; Tel. 49 (0) 381 1281 169, Fax: 49 (0) 381 1281 51169;

E-mail: operando@catalysis.de

Web site: <http://www.catalysis.de/operando>

26-30 Fourier Transform Spectroscopy Meeting,
Vancouver, British Columbia, Canada;

Contact: OSA Customer Services, Tel. (202) 416-1907, Fax: (202) 416-1096;

E-mail: custserv@osa.org

, Web site: <http://www.osa.org/meetings/topicalmeetings/FTS/>

May 2009

31-June 4 ASMS 2009- 57th ASMS Conference on Mass Spectrometry,
Philadelphia, PA;

Contact: American Society for Mass Spectrometry, 2019 Galisteo St., Building I-1, Santa Fe, NM, 87505; Tel. (505) 989-4517, Fax: (505) 989-1073;

E-mail: office@asms.org

Web site: <http://www.asms.org/>

July 2009

19-23 51st Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry,
Snowmass, CO;

Contact: E-mail: info@rockychem.com

Web site: <http://www.rockychem.com/>

August 2009

30-September 4 18th International Mass Spectrometry Conference (IMSC),
Bremen, Germany;

Contact: 18IMSC Secretariat, Institute of Chemistry, Brook-Taylor-Str. 2, 12489 Berlin, Germany; Fax: 49 30 2093 6985;

E-mail: office@imsc-bremen-2009.de

Web site: <http://www.imsc-bremen-2009.de/>

Short Courses

April 20-23, 2009 CETAC Technologies ICP-AES/ICP-MS Continuing Education Series;

Contact: Web site: http://www.cetac.com/news_events/icp-training.asp