

水热法制备 LaF₃ Ce, Tb 纳米荧光粉及发光性质研究

张茂峰, 孟建新*, 刘应亮, 满石清

暨南大学化学系, 纳米化学研究所, 广东 广州 510632

摘要 利用水热法制备了 LaF₃ Ce, Tb 纳米荧光粉, 分别用 XRD, TEM 和发光光谱等测试手段对粉末的物相、形貌、发光性质进行了研究。XRD 和 TEM 结果表明: 所得的纳米荧光粉粒度均匀、结晶完好, 呈规则的六边形形状, 颗粒平均尺寸为 30 nm, 掺入 Ce³⁺ 和 Tb³⁺, 杂质后晶格结构没有变化。发光光谱的测试表明: Ce³⁺ 呈现其宽带发射; Tb³⁺ 呈现其特征绿色发射, 最强峰位于 544 nm 处。Ce³⁺ 的掺入有效敏化了 Tb³⁺ 的发光, 通过进一步光谱分析证实了在 LaF₃ Ce, Tb 体系中存在 Ce³⁺ Tb³⁺ 的能量传递过程。当 Ce³⁺ 和 Tb³⁺ 掺杂摩尔浓度分别为 35 mol % 和 5 mol % 时具有最强荧光发射。制备的样品无需煅烧即可获得比体相材料高 2 倍的荧光, 也高于优化条件下煅烧样品的荧光。

关键词 LaF₃ Ce, Tb; 水热法; 能量转移; 发光
中图分类号: O614.3; O433.4 **文献标识码**: A

文章编号: 1000-0593(2007)02-0232-04

引言

LaF₃ 晶体具有低的声子能量, 高的热和环境稳定性, 被广泛用于发光基质材料^[1-4], 而 LaF₃ Ce, Tb 是三基色荧光粉中使用的重要绿色发光材料。荧光粉的制备主要是高温固相法, 虽然方法简单, 但由于该传统方法的局限性, 使得发光中心在基质中分散不均匀, 影响其发光效率。为此, 人们一直致力于研究低温、产物粒径小、纯度高且不需要烧结和研磨的合成方法, 如水热法^[5]、微乳液法^[6]和微波法^[7]等。

本文利用水热法直接合成的 LaF₃ Ce, Tb 纳米粉, 不仅纯度和产率高、结晶性好、粒径小, 而且不需要气氛保护, 无需烧结即可获得优良的发光性能。利用 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、荧光光谱等分析手段对其物相、颗粒大小、发光性能及能量传递进行了研究。

1 实验部分

以分析纯的 NH₄F, La(NO₃)₃, Tb(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃ 为原始原料, 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜为反应容器, 采用水热法制备了 LaF₃ Ce, Tb 纳米荧光粉。其基本过程为: 在反应釜中按照确定的摩尔比加入 La(NO₃)₃, Tb(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃ 的溶液, 混合均匀后加入 NH₄F 溶液并摇匀, 溶液总体积约为反应釜体积的 80%, 于 140 °C 条件下反应 14

h。反应完成后水冷反应釜, 使之迅速降温。产物经离心分离、洗涤、70 °C 真空干燥后得到样品纳米粉末。将样品放入瓷坩埚中, 在马弗炉中进行高温热处理。相应的体相材料是利用高温固相法^[8]在氮气气氛中于 650 °C 反应 4 h 制得。样品的物相测定采用日本 Rigaku 公司的 D/max- A 型, Cu K α 辐射的 X 射线衍射仪。样品的颗粒形貌、晶粒大小及分布情况用 Philip 公司的 Tecnai-10 透射电子显微镜观测。荧光特性测试采用日立 F-4500 荧光分光光度计。

2 结果及讨论

2.1 LaF₃ Ce, Tb 样品结构表征

图 1a 是所得 LaF₃ Ce, Tb 纳米粉的 X 射线衍射图谱, 与 LaF₃ 的标准图谱 (PDF No. 82-0684) 符合得很好, 没有杂相衍射峰出现, 材料中 Ce³⁺ 和 Tb³⁺ 的掺入只是取代了基质中 La³⁺ 的晶格位置, 并没有改变晶体的晶格结构, 仍为六方晶系, 属于 P3c1 空间群。样品产率约是理论值的 96%。图 2 是 LaF₃ Ce, Tb 纳米荧光粉的透射电镜照片。结果表明: 样品由大小均匀的晶粒组成, 平均粒度为 30 nm, 颗粒分散性好, 晶粒多呈规则的六边形形状。

2.2 荧光光谱分析

2.2.1 LaF₃ Ce, Tb 的发光性质

图 3 是最佳掺杂浓度下 LaF₃ Tb³⁺ 和 LaF₃ Ce, Tb 的激发和发射光谱。激发光谱 [图 3(a)] 均以 544 nm 为监测

收稿日期: 2005-12-19, 修订日期: 2006-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20475021) 和广东省科学基金团队项目 (05200555) 资助

作者简介: 张茂峰, 1982 年生, 暨南大学化学系硕士研究生 *通讯联系人 e-mail: tmjx@nu.edu.cn

波长, Tb^{3+} 的主要激发峰为 353 和 378 nm, 而 LaF_3-Ce , Tb 激发光谱中出现 261 nm 处的宽带激发峰, 来源于 Ce^{3+} 的 $4f-5d$ 激发。发射光谱 [图 3(b)] 中, 只有 Tb^{3+} 的特征发射并没有出现 Ce^{3+} 的发射, 4 个主要发射峰分别位于 490, 544, 585 和 621 nm, 它们分别属于 Tb^{3+} 的 $^5D_4-^7F_J (J=6, 5, 4, 3)$ 跃迁发射, 且 LaF_3-Ce, Tb 样品的发光强度比只含 Tb^{3+} 时有显著增强, 表明 Ce^{3+} 将吸收的能量高效地传递给 Tb^{3+} , 体系中存在 $Ce^{3+}-Tb^{3+}$ 的能量传递过程。这是因为在 260~380 nm 光谱范围内 Ce^{3+} 的发射带和 Tb^{3+} 的激发带有较大光谱重叠, 从而使 $Ce^{3+}-Tb^{3+}$ 的能量传递成为可能。通过均匀实验设计对不同 Ce^{3+}, Tb^{3+} 含量的样品的荧光强度测试表明: 最佳掺杂浓度为 $Ce^{3+}=35 mol\%$, $Tb^{3+}=5 mol\%$ 。利用体系中存在 $Ce^{3+}-Tb^{3+}$ 非辐射共振能量传递机制可减少 Tb^{3+} 的用量, 降低成本。

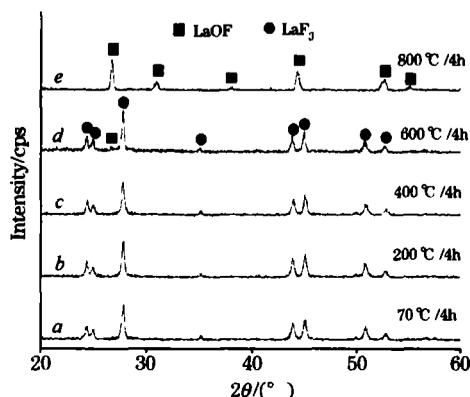


Fig 1 XRD patterns of LaF_3-Ce, Tb nanoparticles

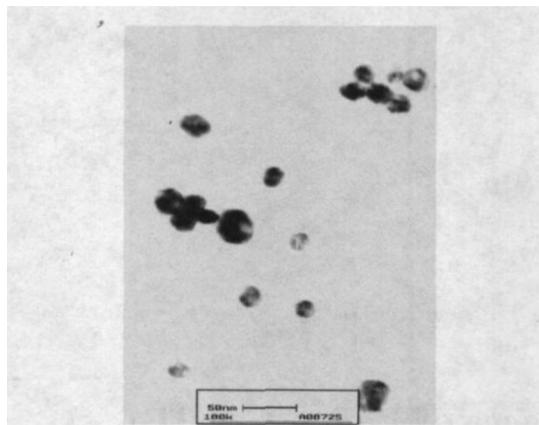


Fig 2 TEM image of LaF_3-Ce, Tb nanoparticles

2.2.2 合成条件对 LaF_3-Ce, Tb 的发光性质的影响

水热温度对样品荧光强度有明显影响 (见图 4)。从图可知, 80 反应 12 h 时, 样品的荧光强度最弱, 随着反应温度升高荧光强度先增强, 140 时荧光最强, 随后开始降低。从反应时间和荧光强度的关系 (见图 5) 可看出, 反应 8 h 的样品荧光较弱, 随着时间的延长荧光逐渐增强, 14 h 时具有最强荧光, 随后又开始减弱。这可能是由于 80 时反应 12 h 和 140 时反应 8 h, LaF_3-Ce, Tb 晶体的结晶性都不完善, 温度升高和时间延长都促使晶体结晶性逐渐提高, 因此

荧光强度增强, 但温度过高和时间过长都使纳米颗粒逐渐增大, 从而导致荧光强度降低。通过对比发现, 合成温度对荧光强度的影响显著。因此, 在实验条件 140 和 14 h 下, 不仅 LaF_3-Ce, Tb 纳米粉的结晶性良好而且可以获得最强的发光。

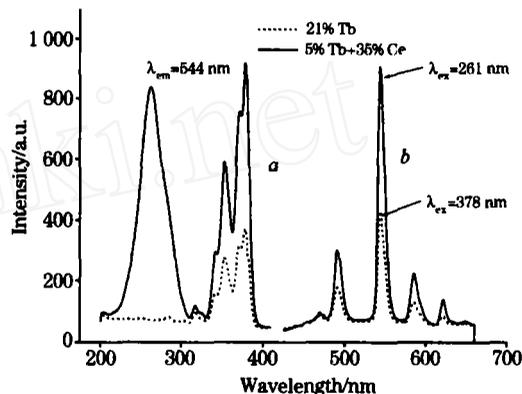


Fig 3 Excitation (a) and emission spectra (b) of LaF_3-Tb^{3+} and LaF_3-Ce, Tb nanoparticles

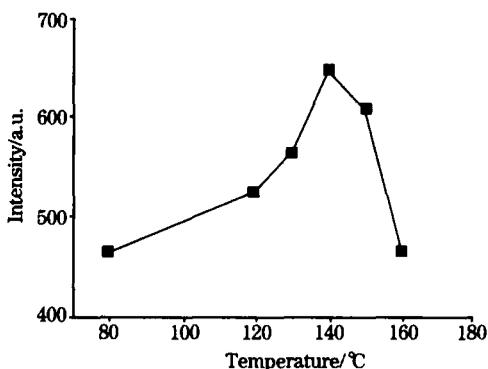


Fig 4 Relationship between reaction temperatures and intensity of fluorescence (reacting for 12 h)

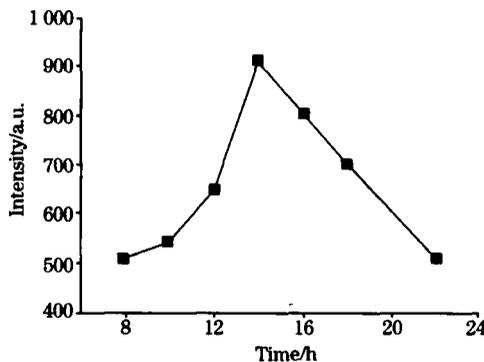


Fig 5 Relationship between reaction times and intensity of fluorescence (reacting at 140 °C)

2.2.3 煅烧后 LaF_3-Ce, Tb 的发光性质

图 6 是在空气中煅烧的 LaF_3-Ce, Tb 的激发光谱。由图可知, 随煅烧温度升高 Ce^{3+} 的传能发光的激发峰有部分蓝移, 而直接激发 Tb^{3+} 的激发峰不变但强度明显降低, 且两

种离子的相对强度比值 (I_{Tb}/I_{Ce}) 随煅烧温度的升高而迅速减小。煅烧后样品仍呈现 Tb^{3+} 的特征发射, 只是荧光强度逐渐降低 (内嵌图)。直接观察煅烧后样品的外观颜色发现, 随煅烧温度的升高和时间的延长, 样品由白色逐渐变成浅黄色最后成褐色, 表明掺杂离子逐渐被氧化。由煅烧后的 XRD 图 (图 1b~e) 可知, 600 时 LaF_3 衍射峰变尖锐且出现了微弱的 $LaOF$ 衍射峰, 说明温度过高纳米颗粒变大, 同时 LaF_3 基

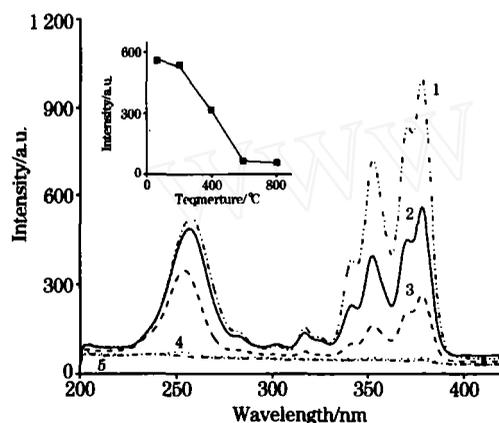


Fig 6 Excitation spectra of LaF_3-Ce, Tb powders calcined at different temperatures (Embedded graph is the relationship between calcining temperature and intensity of fluorescence)

1: 70 / 12 h; 2: 200 / 4 h; 3: 400 / 4 h;
4: 600 / 4 h; 5: 800 / 4 h; $\lambda_{em} = 544$ nm

质也被氧化, 800 时基质已被全部氧化成 $LaOF$, 这些都导致荧光强度降低。 LaF_3 被部分或全部氧化成 $LaOF$, 可能导致晶体场随之发生变化, 致使 Ce^{3+} 的激发峰发生蓝移, 而 Tb^{3+} 的激发峰不受晶体场的影响。

对未煅烧、最优煅烧条件下的样品及固相法制备的体相 LaF_3-Ce, Tb 样品的发射光谱对比分析可知, 未经煅烧的样品荧光最强, 约比体相材料高 2 倍, 也高于煅烧样品的荧光强度, 表现出纳米发光材料不同于体相材料的光谱学特性。

本文所研究的材料是一种很有实用价值的材料, 类似的工作亦可参阅文献[9]。

3 结 论

利用水热法制备的 LaF_3-Ce, Tb 纳米荧光粉, 粒度均匀, 结晶性好, 颗粒平均尺寸为 30 nm, 掺入 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 杂质后晶格结构没有变化。适宜反应条件是 140 和 14 h。 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 离子的掺杂浓度对发光性质有明显的影响, 掺杂浓度分别为 35 mol % 和 5 mol % 时可以获得最强的荧光。光谱分析表明: 体系中存在高效的 $Ce^{3+}-Tb^{3+}$ 能量传递过程。荧光强度对比发现: 制备的样品无需煅烧即可获得比固相法制得样品高 2 倍的荧光, 也高于最优条件下煅烧样品的荧光。与高温固相法相比, 水热法合成 LaF_3-Ce, Tb 无需高温煅烧和气氛保护, 不仅降低了能耗, 而且有利于提高发光强度。

参 考 文 献

- [1] Stouwdam J W, van Veggel F C J M. *Nano Lett.*, 2002, 2: 733.
- [2] Zheng H R, Wang X T, Dejneka M J, et al. *J. Lumin.*, 2004, 108: 395.
- [3] Kam C H, Buddhudu S J. *Physica B*, 2004, 344: 186.
- [4] Wang X J, Huang S H, Reeves R, et al. *J. Lumin.*, 2001, 94-95: 229.
- [5] Wen F S, Chen J S, Moon J H, et al. *J. Solid State Chem.*, 2004, 177: 3114.
- [6] Lemyre J L, Ritcey A M. *J. Inorg. Chem. Mater.*, 2005, 17: 3040.
- [7] Wang H, Meng Y Q, Yan H. *Chem. Commun.*, 2004, (7): 553.
- [8] Tanabe S, Hayashi H, Hanada T, et al. *Opt. Mater.*, 2002, 19: 343.
- [9] LIU Chun-tang, HE Da-wei, LI Shao-xia, et al (刘春棠, 何大伟, 李少霞, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(8): 1203.

Hydrothermal Preparation and Luminescence of LaF_3-Ce, Tb Nano-Sized Phosphor

ZHANG Mao-feng, MENG Jian-xin*, LIU Ying-liang, MAN Shi-qing

Department of Chemistry, Institute of Nano-Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract Green-emitting LaF_3-Ce, Tb phosphor nanoparticles were synthesized by a simple hydrothermal method and characterized by XRD, TEM and fluorescence spectra. The prepared samples had a hexagonal shape, fine size (30 nm), and high brightness under ultraviolet, and the structure of LaF_3 remained unchanged after being doped with Ce^{3+} and Tb^{3+} ions. The blue Ce^{3+} emission centered at 261 nm is efficiently quenched in the samples of LaF_3-Ce, Tb , in which the dominant emission is in the green at 544 nm, originating from the doped Tb^{3+} ions' transition of 5D_4 to 7F_5 . Excitation spectra of the LaF_3-Ce, Tb ,

observed at 544 nm, consist of both contributions from Ce^{3+} and Tb^{3+} ions. There is energy transfer of $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ in this system. The energy transfer mechanism was discussed. Above all, the phosphor nanoparticles have high photoluminescence intensity even without any calcination, about twice that of bulk materials prepared by high temperature solid synthesis, and the intensity is also stronger than calcined phosphor nanoparticles.

Keywords LaF_3 ; Ce, Tb; Hydrothermal; Energy transfer; Luminescence

(Received Dec. 19, 2005; accepted Mar. 8, 2006)

*Corresponding author

第 35 届国际光谱大会 将于 2007 年 9 月 23 ~ 27 日在厦门召开

国际光谱会议 (Colloquium Spectroscopicum Internationale, CSI) 是世界谱学研究领域的顶级峰会之一。第 35 届国际光谱大会 (CSI XXXV) 将于 2007 年 9 月 23 ~ 27 日在厦门召开。这是 CSI 自 1949 年以来首次在我国举行。这次谱学盛会由国家自然科学基金委员会、中国化学会、中国物理学会、中国光谱学会以及厦门市政府主办,由厦门大学承办;会议主席由黄本立和方肇伦院士担任。会议主要议题包括:

- (1) Atomic Spectrometry (AAS, AES, AFS, Plasma, etc.);
- (2) Molecular Spectrometry (UV-Vis, IR, Raman, Chemiluminescence/ Fluorescence/ Phosphorescence, NMR, etc.);
- (3) Mass Spectrometry;
- (4) Laser Spectrometry;
- (5) Hyphenated Techniques (with μ -TAS, HPLC, CE, etc.);
- (6) X-Ray and Synchrotron Spectroscopy;
- (7) Chemometrics

同时组织 Elemental Speciation, Environmental Analysis, Frontier of Mass Spectrometry, Spectroscopic Sensing of Bio-related Species, Spectroscopy for Nanomaterials 和 Surface-enhanced Spectroscopy 等专题研讨会;还将举办光谱/质谱仪器、部件及周边设备、相关样品化学/物理预处理设备等等的展览会。会议计划邀请 5 位世界一流水平的光谱/质谱学家作大会报告和 30 位在光谱/质谱相关研究领域的知名学者作主题/特邀报告。第 35 届 CSI 的举行将是我国谱学研究者向世界介绍自己研究工作、与同行进行学术交流并增进友谊的一次良机。我们竭诚欢迎全国高等院校、科研机构 and 产业部门中从事谱学研究的同行和仪器厂商的朋友们来厦门参加这次谱学界的盛会。详细信息请浏览 www.csixxxv.org

联系方式:厦门大学化学系 CSI 秘书处;邮政编码:361005;电话/传真:0592-2181810;

电子邮件: secrcsi@xmu.edu.cn

重要日期:第二轮通知 2007 年 2 月 10 日

论文摘要截止期 2007 年 4 月 15 日

提前注册截止期 2007 年 5 月 15 日