

Preparation of $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Nanophosphor by Hydrothermal Method and Study on Its Luminescent Properties

Yanling Liu^{1,2*}, Guozhi Jia¹, Yang Wu¹, Yi Tang¹, Wang Wang¹

¹School of Science, Tianjin Chengjian University, Tianjin

²Institute of Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing Jiangsu

Email: *liuyanling2003@163.com

Received: Jul. 14th, 2017; accepted: Aug. 4th, 2017; published: Aug. 11th, 2017

Abstract

The $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanophosphors were prepared by the hydrothermal method. Under the excitation of 980 nm exciting light, the obtained $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanophosphors emitted blue, green, red three waves of light, the corresponding emission peaks were at 436 nm, 545 nm and 692 nm, respectively. The increase in white light emission with the increase of excitation power, which indicates the efficient energy inter-ion transfer from Ce^{3+} to $\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ions. Furthermore, the observed the intense white light emission is suggestive exploration for the present phosphor for potential optoelectronic applications such as white light-emitting phosphor for LED.

Keywords

Hydrothermal Method, Ce^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Rare Earth Ions, White Light

水热法制备 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉及其发光性能的研究

刘艳玲^{1,2*}, 贾国治¹, 吴洋¹, 唐毅¹, 王旺¹

¹天津城建大学理学院, 天津

²南京工业大学先进材料学院, 江苏 南京

Email: *liuyanling2003@163.com

收稿日期: 2017年7月14日; 录用日期: 2017年8月4日; 发布日期: 2017年8月11日

*通讯作者。

文章引用: 刘艳玲, 贾国治, 吴洋, 唐毅, 王旺. 水热法制备 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉及其发光性能的研究[J]. 纳米技术, 2017, 7(3): 59-65. DOI: 10.12677/nat.2017.73007

摘要

本文用水热法制备了 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉末,并通过吸收光谱、荧光光谱对其进行表征。在980 nm激发光激发下,粉末样品同时发出蓝、绿、红三波段光,对应的发射峰分别位于436 nm, 545 nm, 692 nm;同时通过调节激发光功率,发现在不同的激发光功率激发下,各波段的发光强度发生明显变化,这也反应出 Ce^{3+} 与 $\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 离子之间的能量传递过程。因此,通过调节激发光激发功率,可获得不同色度的白光样品。此样品可应用于白光LED的光电应用中。

关键词

水热法, Ce^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , 稀土离子, 白光

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

作为新一代的固体照明光源,白光LED以其效率高、固体化、物理性能和化学稳定性好、体积小、散热量低、耗能小、寿命长、反应速度快和环保无污染等优良性能而吸引了众多学者从事相关方面的研究,从而也推动了LED技术的飞速发展。由于传统的三基色荧光粉对白光LED的光效和稳定性方面影响较大,近年来,稀土离子掺杂的发光材料的应用越来越广泛,尤其在LED方面的应用,同时在激光器、医学、生物学等方面也发挥着重要作用[1]。荧光粉材料作为LED最重要的核心之一,对不同荧光粉末本身所具有的性质研究极其重要。LED发出白光的方法有三种:第一种是利用光的三基色原理,将LED中荧光粉末发出的红、绿、蓝三种颜色的光强以1:2:0.38的比例混合,能够发出白光[2],而LED所发出的光随着长时间的使用及器件温度升高而性能下降,这种结果会造成混合光存在色差;第二种是采用芯片与荧光粉末结合的方式,将蓝光LED芯片和黄光荧光粉末结合,芯片首先激发黄光荧光粉末,荧光粉末吸收能量后稀土离子发生能级跃迁,发射出黄光,黄光与蓝光混合,从而得到白光,再调控二者比例可得到色温不同的白光[3][4];最后一种是将发紫外光的LED芯片与三种单色荧光粉末混合,芯片激发三种荧光粉末,产生的红、绿、蓝三种色光按一定比例混合得到白光[5][6]。

磷酸盐发光材料在近些年来得到众多研究者的青睐,是因为磷酸盐类荧光粉末通常具有耐高温、热稳定性好、转化效率高和物理化学性质稳定等优良性能[7][8]。在真空条件下,用紫外光激发稀土磷酸盐,发光效率较高,利用这种特性适宜将其应用在等离子体平板显示[9]。大量研究已表明:掺稀土离子的发光材料在红外光的泵浦激发下,可以获得很强的可见光,性能也非常好。此外,合成稀土磷酸盐的过程所需要的环境温度低,合成物颗粒比较细,色度坐标x值(可达0.34)也很接近白光($x = 0.333$, $y = 0.333$)的坐标值。在和其余荧光粉末组合配制时,可以减少昂贵的红色荧光粉末用量[10]。考虑到存在的一些问题,我们提出研究以磷酸盐材料作为单一基质,掺入不同的稀土元素,使材料可以被980 nm泵浦光激发,从而发射出蓝色、绿色和红色的可见光。本论文在制备样品的过程中,在碱性条件下进行,用水热法制备 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂的 Na_3PO_4 纳米荧光粉末,测量其发白光的性质,并研究了在不同功率激发光的激发条件下,荧光粉末的发光强度变化。

2. 实验部分

将化学计量的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (上海晶纯生化科技股份有限公司), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ (上海晶纯生化科技股份有限公司), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (上海晶纯生化科技股份有限公司), AgNO_3 (上海晶纯生化科技股份有限公司), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (天津科密欧化学试剂有限公司), NaOH (上海晶纯生化科技股份有限公司) 和无水乙醇溶于去离子水, 充分搅拌, 得到褐色的稀土离子溶液, 将溶液置于 200 ml 不锈钢压力釜(具有聚四氟乙烯衬里), 100°C 条件下水浴 2 小时, 将反应后得到的溶液在 80°C 恒温干燥箱中干燥, 最终得到一种黑色粉末状物体, 即为 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉末样品。

使用北京普析通用仪器有限责任公司的 TU-1900 型双光束紫外可见分光光度计测量样品的吸收光谱, FSL920 型组合紫外-可见-中红外稳态时间分辨荧光光谱仪测量其荧光谱。

3. 结果与讨论

3.1. 吸收光谱分析

图 1 是样品 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉末的吸收光谱。样品中 Ce^{3+} 离子的浓度为 0.46 mol/L、 Tb^{3+} 离子的浓度为 0.5 mol/L、 Er^{3+} 离子的浓度为 0.51 mol/L。从图 1 的(a)图中可以看出, $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉末在 466 nm 附近有两个非常强的吸收峰, 这两个峰值对应于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_{3,2} \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 3, 4$) 能级跃迁; (b)图吸收峰分别位于 723 nm、738 nm, 吸收峰位发生红移, 其中 723 nm 和 738 nm 分别对应 Er^{3+} 从基态 $^3\text{H}_6$ 到激发态 $^3\text{F}_2$ 和 $^3\text{H}_4$ 的跃迁, 而其他基质成分的吸收较弱即其他能级跃迁产生的吸收峰值较弱 [11] [12]。

3.2. 荧光光谱分析

图 2 是在波长为 980 nm 激发光激发下得到的发射光谱。对于样品, 我们只观测到了三个明显的发射峰。它们分别位于 436 nm (蓝光)、545 nm (绿光) 和 692 nm (红光)。其中, 436 nm 处的蓝光来自于 Ce^{3+} 离子 ($^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$) 的 4f 基态向 5d 激发态的电子跃迁; 545 nm 处的绿光来自于 Tb^{3+} 的典型特征发射光, 其对应 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$) 能级跃迁; 692 nm 处的红光来自于 Er^{3+} 的典型特征发射光, 对应 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和

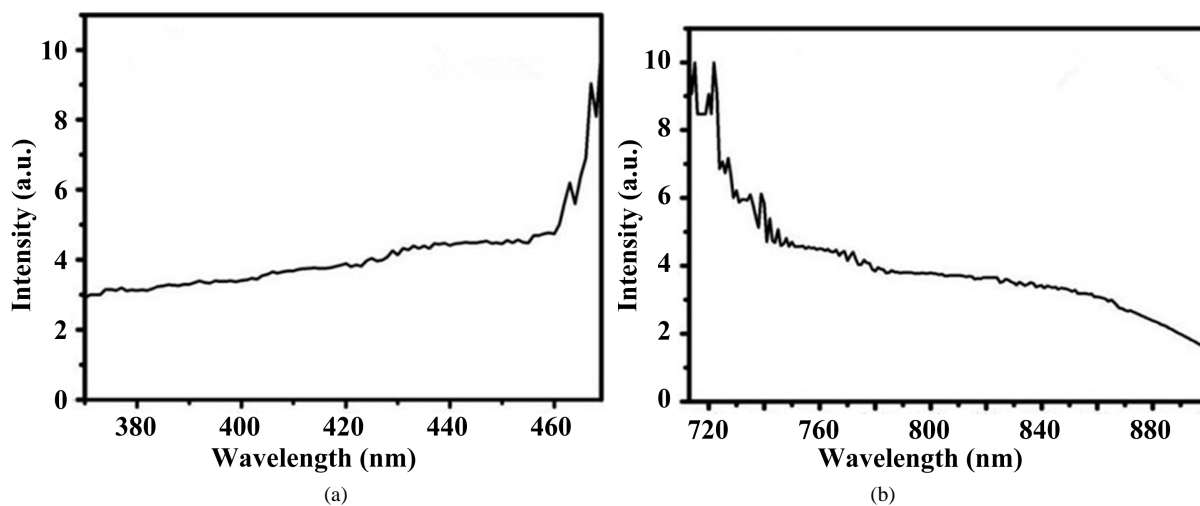


Figure 1. Absorption spectra of $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nano phosphor, (a) is the absorption spectrum of the sample at 370~470 nm, (b) is the absorption spectrum of the sample at 710~900 nm

图 1. $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉的吸收光谱, (a) 为样品在 370~470 nm 的吸收谱, (b) 为样品在 710~900 nm 的吸收谱

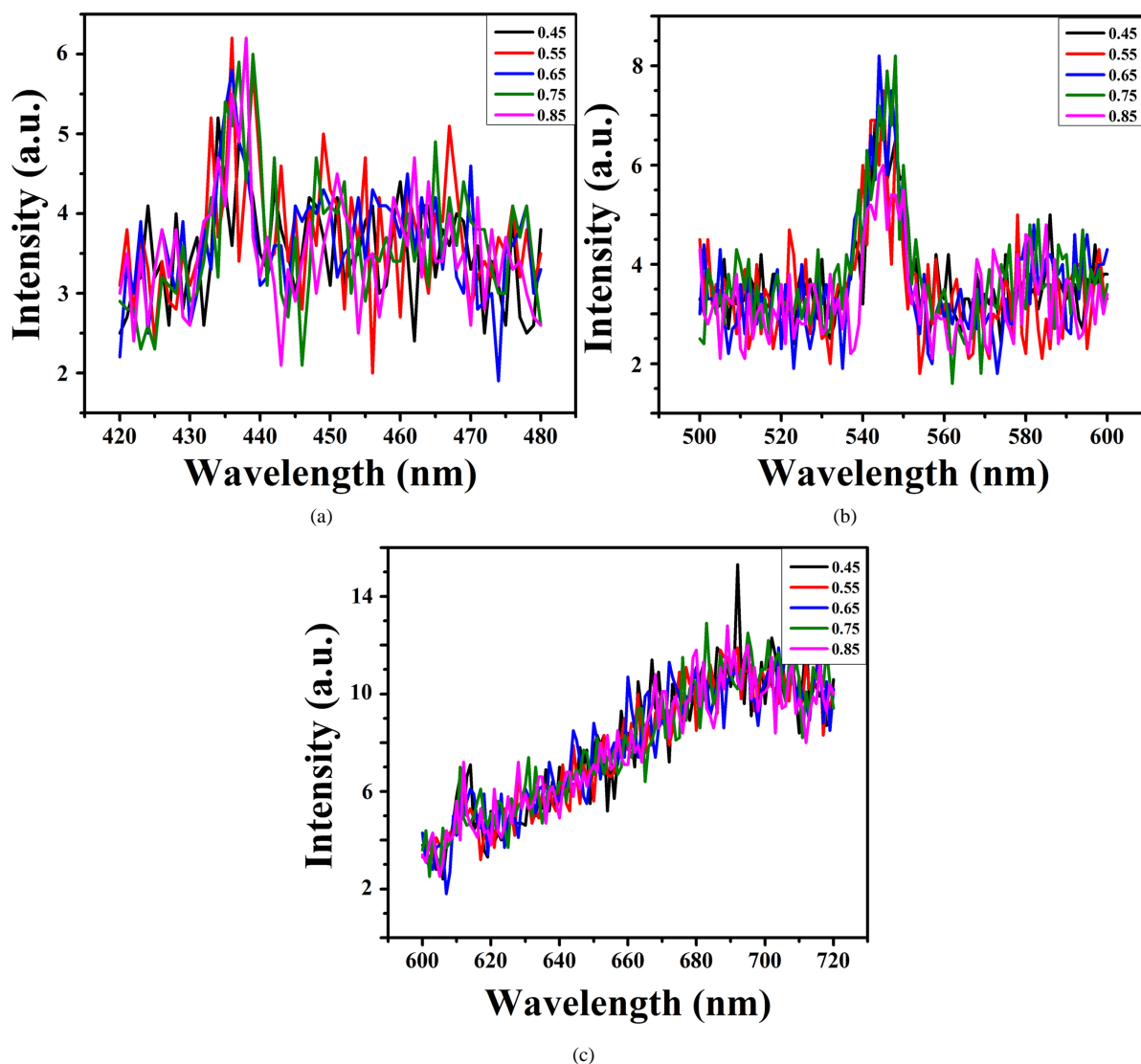


Figure 2. Emission spectrum of $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nano phosphor, $\lambda_{\text{ex}}=980$ nm. (a), (b) and (c) are the three segments in the same emission spectrum: (a) is the blue emission which spectrum center at 436 nm, (b) is the green emission which spectrum center at 545 nm, (c) is the red emission which spectrum center at 692 nm

图 2. $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉的发射光谱, $\lambda_{\text{ex}}=980$ nm。(a), (b), (c) 为同一发射谱中的三波段: (a) 是发射中心为 436 nm 处的蓝光发射谱, (b) 是发射中心为 545 nm 处的绿光发射谱, (c) 是发射中心为 692 nm 处的红光发射谱

$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁。从图中可以看出, 样品在蓝光、绿光、红光波段均有发射, 因此调整它们的比例, 就可以得到我们想要的白光发射。通过改变 980 nm 激光器功率, 分别设置 0.45 A、0.55 A、0.65 A、0.75 A 和 0.85 A 的电流来改变激发光的功率, 结果显示最后得到的发射峰强度有明显改变, 说明我们可以通过改变激发波长的能量来控制发射光的强度。从发射光谱中, 可以看到在电流为 0.45 A 处对应的激发功率条件下, 红光具有较强的发射峰。545 nm 处的绿光在电流为 0.45 A 和 0.65 A 对应的激发功率条件下存在较强的发射峰。而不同的激发功率对于在 436 nm 处的蓝光发射强度影响均不大, 不存在较大差别。

根据分析, 我们绘制出了荧光粉末中 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Ce^{3+} 发生的能级跃迁, 如图 3, Ag^+ 作为敏化剂, Ce^{3+} 在受到基质给予的能量后, 发生了基态 $^4\text{f} \rightarrow ^5\text{d}$ 激发态的能级跃迁。最终回到稳定的激发态过程中, 能量存在三个不同的走向, 一部分以热能形式向外散发; 一部分以辐射的方式向外发射, 即蓝光发射;

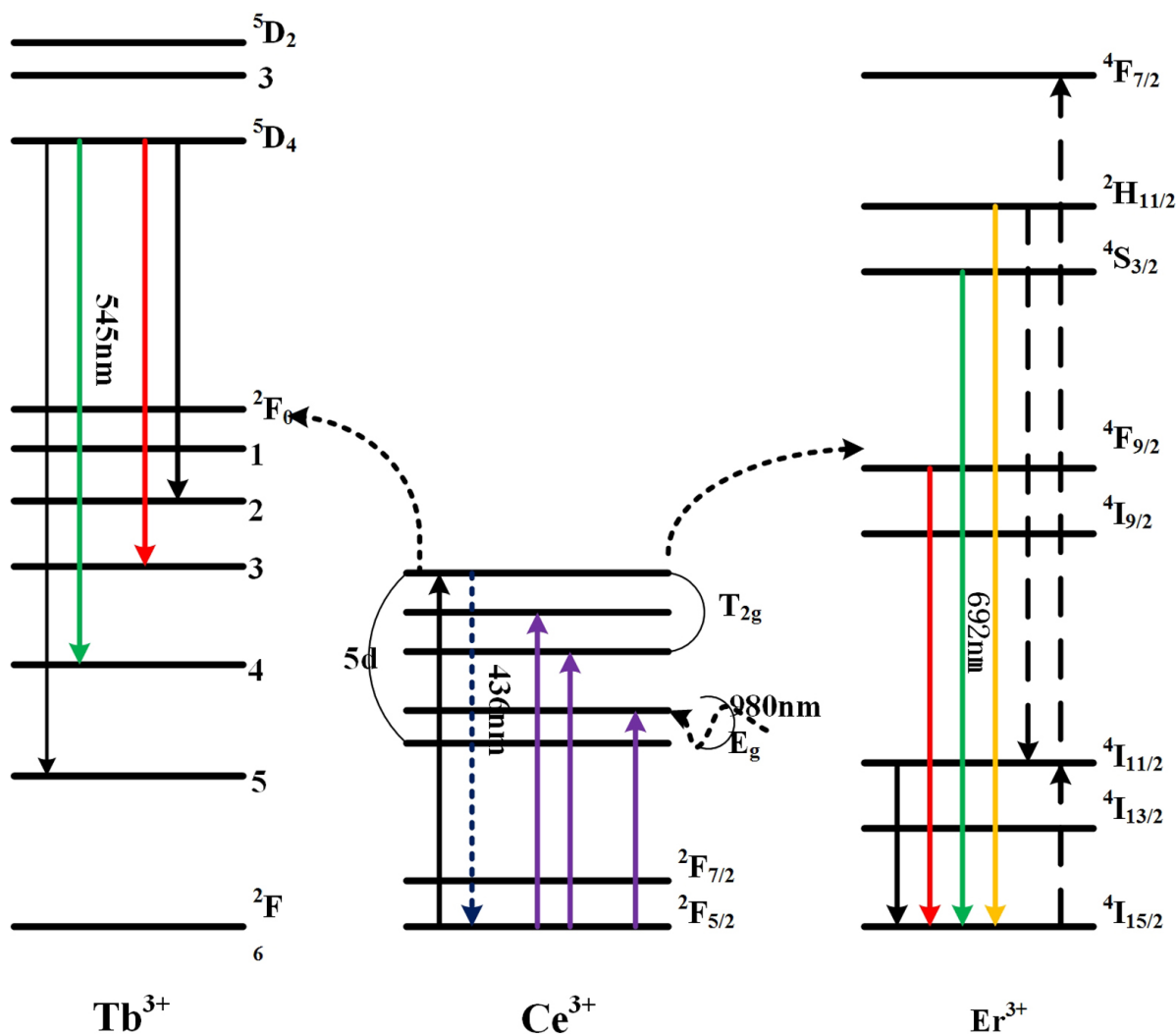


Figure 3. The energy level diagrams of Ce^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+}

图 3. Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 的能级跃迁图

另外一部分能量发生了转移, 使得 Tb^{3+} , Er^{3+} 离子发生能级跃迁。

3.3. 发光性能

我们也模拟了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 三掺磷酸盐荧光粉末样品的 CIE 色彩图, 制备的 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉末可以同时产生红绿蓝三种单色光, 正好是构成白光的三基色。三基色混合得到的白光的 CIE 色度值为 ($x = 0.362$, $y = 0.3293$), 在 CIE 色坐标中显示的位置如图 4 所示, 与标准的白光色度值 ($x = 0.333$, $y = 0.333$) 极为接近, 说明我们制备的荧光粉末具有发射白光的性质。我们只要通过调整 Ce^{3+} 离子、 Tb^{3+} 离子、 Er^{3+} 离子之间的掺杂浓度比例, 选取合适的热处理温度, 从而调整红绿蓝三色光的比例, 便可以利用 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 三掺磷酸盐荧光粉末的发光获得优质白光输出。因此, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 三掺磷酸盐荧光粉末可以作为一种非常有发展潜力的白光 LED 用的荧光材料。

4. 结论

实验证明, 在 980 nm 激发光激发下, $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉末可以同时发射出组成白光

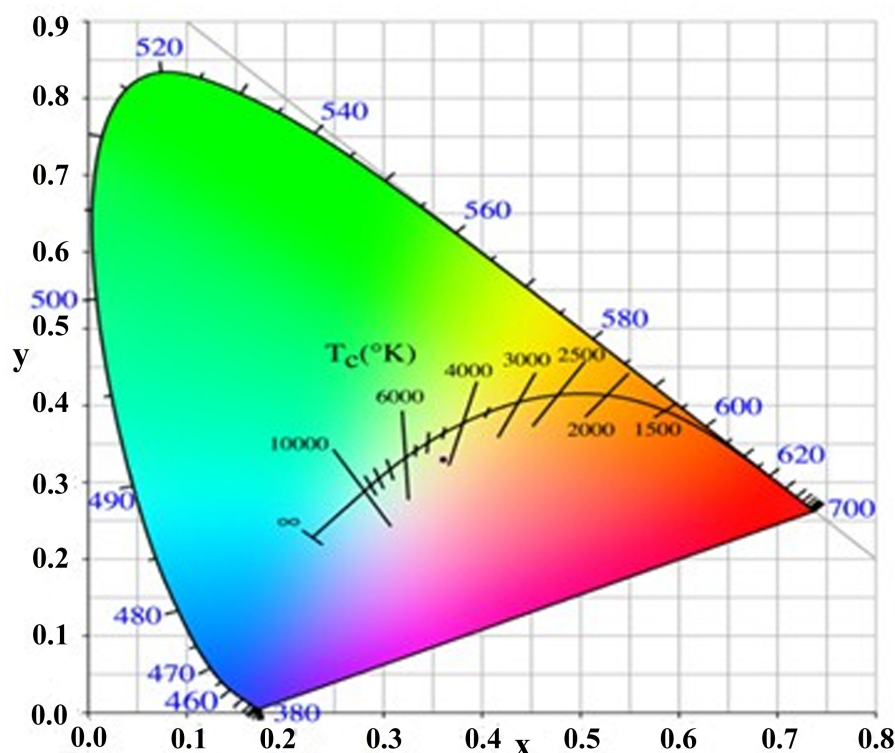


Figure 4. Chromaticity coordinate display of $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanophosphor emission light in CIE

图 4. $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉发射光在 CIE 中的色度坐标显示

的三基色,它们所混合的白光在色度坐标中的位置($x = 0.362$, $y = 0.3293$)与标准的白光色度坐标($x = 0.333$, $y = 0.333$)极为接近,证明了 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米荧光粉末在一定条件下可以产生白光。通过改变激发光的激发功率,荧光粉末发射光的强度会随激发光的激发功率不同而改变,说明可以通过改变激发光的功率来调控想要得到的白光色度;还可以通过调整 Ce^{3+} 离子、 Tb^{3+} 离子、 Er^{3+} 离子之间的掺杂浓度比例,选取合适的热处理温度,从而调整红绿蓝三色光的比例,便可以利用 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 三掺磷酸盐荧光粉末的发光获得优质白光。

基金项目

本研究由中国国家自然科学基金(批准号: 11504261)和中国国家自然科学基金(批准号: 11674240)支持。

参考文献 (References)

- [1] 费邦忠, 刘清白, 殷榕灿, 等. 稀土磷酸盐绿色荧光粉的合成及其荧光性能研究[J]. 阜阳师范学院学报, 2016, 33(4): 32-36.
- [2] Tu, D., Liang, Y., Liu, R. and Li, D. (2011) Eu/Tb Ions Co-Doped White Light Luminescence Y_2O_3 Phosphors. *Journal of Luminescence*, **131**, 2569-2573. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.036>
- [3] Yang, D., Zhu, D., Dai, Y., Zhuang, J. and Tu, M. (2005) Preparation of Green-Emitting Rare Earth Phosphate Phosphors by Solid State Reaction of Precursors at Ambient Temperature. *Rare Metal Materials and Engineering*, **34**, 436-438.
- [4] 方岳平. 稀土化合物一维纳米材料的制备、表征与性能研究[D]: [博士学位论文]. 广州: 中山大学, 2004.
- [5] Zhang, L.P., Liu, Y., Yun, X., et al. (2009) Study on Ultra-Violet Luminescent Properties of Alkaline Earth Fluoride Phosphors Doped with Rare Earth Ion Ce^{3+} . *Journal of Civil Aviation University of China*, **27**, 52.
- [6] 来华. 纳米稀土磷酸盐发光材料的合成以及发光性能的研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2009.

- [7] 刘启会. 磷酸盐荧光粉的设计合成及发光性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海应用技术大学, 2016.
- [8] Yu, L.X., Song, H.W., Lu, S.Z., *et al.* (2004) Thermal Quenching Characteristic in LaPO₄:Eu Nanoparticles and Nanowires. *Materials Research Bulletin*, **39**, 2083-2088. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.07.007>
- [9] Buissette, V., Moreau, M., Gacoin, T. *et al.* (2004) Colloidal Synthesis of Luminescent Rhabdophane LaPO₄:Ln³⁺·xH₂O (Ln=Ce, Tb, Eu; x≈0.7) Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, **16**, 3767-3773. <https://doi.org/10.1021/cm049323a>
- [10] Van Uitert, L.G. (1984) An Empirical Relation Fitting the Position in Energy of the Lower D-Band Edge for Eu²⁺ or Ce³⁺ in Various Compounds. *Journal of Luminescence*, **29**, 1-9. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(84\)90070-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(84)90070-X)
- [11] 刘国锋, 付作岭. 上转换纳米粒子 CaF₂:Er³⁺, Yb³⁺的合成及其温敏特性[J]. 发光学报, 2017(2): 133-138.
- [12] 陈均华. 稀土掺杂红色荧光粉的合成及发光特性研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2016.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nat@hanspub.org