



共沉淀法制备 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7 荧光材料及其性能

欧 娅^{1,2}, 付 兵^{1,2}, 朱莉萍³, 陈雪羽¹, 杨锦瑜^{1,2}

(1. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550001;

2. 贵州师范大学 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵阳 550001;

3. 贵州师范大学 教育科学学院, 贵阳 550001)

摘 要: 采用共沉淀法合成 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7 荧光材料, 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和荧光光谱等对合成产物的物相结构和光学性能进行研究, 并对合成体系的 pH 值、 Eu^{3+} 掺杂量的影响进行分析。结果表明: 采用共沉淀法可制备单一相单斜晶系的 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 晶体。所制备 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品可被 280 nm 波长紫外光有效激发, 在 617nm 处发射出属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 跃迁的强烈红色光。当 Eu^{3+} 掺杂量高于 4% 时(摩尔分数) 观察到浓度淬灭现象, 其浓度淬灭机理为离子间交换相互作用。

关键词: La_3PO_7 荧光材料; Eu^{3+} 掺杂; 共沉淀法; 荧光性能

文章编号: 1004-0609(2017)-05-0974-07

中图分类号: TB383; O611.4

文献标志码: A

稀土正磷酸盐是一类常见的荧光材料。如 $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{YPO}_4:\text{Eu}$ 等红光荧光材料被广泛研究, 但 Eu^{3+} 掺杂的稀土正磷酸盐红色荧光材料在紫外光的激发下多发射出偏于橙色的光^[1-2]使其发光色纯度以及发光效率均不高^[3-4]。而文献[5]中报道, 钕掺杂部分富稀土磷酸盐荧光材料如 La_3PO_7 等可发射出位于 620 nm 附近色纯度较高的红色光, 而高色纯度的红色荧光材料在三基色荧光材料的色温调制等方面起着重要作用^[6]。因此, 对 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7 荧光材料的合成与性能吸引了部分研究人员的关注。目前, 研究人员主要采用高温固相法制备 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7 荧光材料^[7-9], 高温固相法则存在反应时间长、难获得均匀掺杂产物等方面的不足, 制约了 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7 荧光材料的开发与应用。液相软化学合成方法如共沉淀法、燃烧法、水热法等则由于易于获得均匀掺杂的荧光材料而备受瞩目, 特别是共沉淀法具有制备产物成分均匀、纯度高、制备工艺简单、制备条件易于控制、合成成本较低等优点而被成功的应用到多种稀土荧光材料的合成中; 且许多研究表明^[10-13], pH 与稀土掺杂浓度是影响液相法制备稀土掺杂荧光材料的结构与性能的重要因素。目前, 采用共沉淀法应用于 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7

荧光材料的制备, 特别是考察制备 pH 与掺杂浓度对产物的影响却鲜见文献报道。为此, 本文作者采用共沉淀法进行 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7 荧光材料的制备, 并对制备体系 pH 与 Eu^{3+} 掺杂浓度对所制备产物的物相结构、红外光谱及荧光性能等进行了研究。

1 实验

1.1 样品制备

实验所用的 La_2O_3 、 Eu_2O_3 、 H_3PO_4 、 NH_4HCO_3 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯试剂。准确称取一定质量的 La_2O_3 、 Eu_2O_3 分别用浓硝酸溶解配制为 La^{3+} (0.5 mol/L)、 Eu^{3+} (0.1 mol/L)溶液待用; 用去离子水溶解配制 NH_4HCO_3 (1.5 mol/L)溶液和 H_3PO_4 (1 mol/L)溶液待用。实验中所用的水均为去离子水。

制备 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7 样品的方法如下(以 Eu^{3+} 掺杂量为 2%(摩尔分数)为例): 按实验设计的量($n(\text{La}):n(\text{Eu})=98:2$)准确量取一定量的 0.5mol/L La^{3+} 和 0.1 mol/L Eu^{3+} 溶液到干燥洁净的烧杯中, 再按照 $n(\text{La}+\text{Eu}):n(\text{P})=3:1$ 的比例加入适量 1 mol/L H_3PO_4 溶

基金项目: 贵州师范大学研究生创新基金资助项目(研创 2015(31)); 国家自然科学基金资助项目(213610007); 贵州自然科学基金资助项目(黔科合 J 字[2012]2269 号); 贵州省高层次人才科研特助经费项目(TZJY-2011-40); 贵州省国际科技合作计划项目(黔科合外 G 字[2013]7015 号)

收稿日期: 2016-05-17; **修订日期:** 2016-10-14

通信作者: 杨锦瑜, 教授, 博士; 电话: 0851-86700050; E-mail: jinyuyang@gmail.com

液, 最后加入 30 mL 的去离子水, 在室温下磁力搅拌 30 min 使其充分混合; 随后在搅拌中加入适量的 1.5 mol/L NH_4HCO_3 溶液调节混合溶液 pH 至 10, 获得白色沉淀; 收集白色沉淀置于 80 °C 烘箱干燥 10 h 得到前驱体, 将前驱体置于 900 °C 马弗炉中煅烧 20 h, 随炉冷却获得白色粉末样品。

为了考察 pH 以及 Eu^{3+} 掺杂量对产物的结构及性能的影响, 采用单因素实验分别将 pH 调节为 6、8、10、12 以及将 Eu^{3+} 掺杂量设计为 2%、4%、6%、8% 和 10% 获得系列不同 pH 及 Eu^{3+} 掺杂量的样品进行检测分析。

1.2 样品的检测

样品的物相结构采用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪进行检测, 联机采集 XRD 数据, 测试条件为铜靶, 管流电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描步宽 0.02°, 扫描速度为每步 0.1 s, 扫描 2θ 范围为 10°~60°。通过 Cal Zeiss Jena EVO 18 扫描电子显微镜观察荧光粉末的形貌。采用 Bruker TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 于室温下在 400~4000 cm^{-1} 范围测定粉末的红外光谱, 采用 KBr 压片法制样。样品的发光性能使用 fluoro SENS 型荧光光谱仪以 Xe 灯做为光源在室温常压下进行检测。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

2.1.1 溶液 pH 对合成样品物相的影响

图 1 所示为不同 pH 条件所制备样品的 XRD 谱。由图 1 可知, 所制备样品的衍射花样与标准卡片 JCPDS No.33—0720 完美匹配, 意味着所合成的样品均为纯相的单斜晶系的 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7 晶体。所制备样品位于 2θ 角度为 13.008°、22.319°、26.188°、29.159°、29.858°、30.894°、39.545°、43.538° 等处的衍射峰分别源自于单斜结构 La_3PO_7 晶体的 (120)、(302)、(240)、(411)、(043)、(152)、(541) 和 (173) 等晶面。此外, 未能观察到源于其他物相的衍射峰, 证实所制备样为纯相的 La_3PO_7 晶体, 少量的 Eu^{3+} 的掺入对产物的物相没有产生显著的影响。其原因可能是由于 Eu^{3+} 的掺杂量较少, 并且 Eu^{3+} 和 La^{3+} 的离子半径相接近, 使得掺入的 Eu^{3+} 以替代 La^{3+} 的方式进入到 La_3PO_7 的晶格中。虽然 pH 并没有明显改变制备的样品的物相结构, 但各个样品衍射峰的半高宽受到 pH 的影响。以位于

29.159° 附近的最强 (411) 衍射峰为例, 随着 pH 的增加, 各样品的衍射峰的半高宽分别为 $(0.303 \pm 0.005)^\circ$ 、 $(0.306 \pm 0.006)^\circ$ 、 $(0.353 \pm 0.006)^\circ$ 、 $(0.299 \pm 0.006)^\circ$, 这意味着在 pH 为 10 条件下所制备样品具有相对较小的晶粒尺寸。

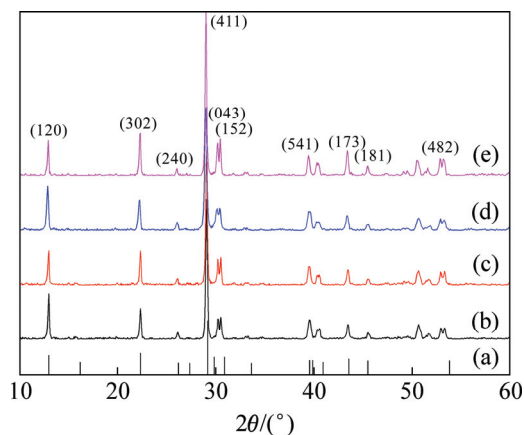


图 1 不同 pH 条件下制备样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples prepared at different pH: (a) JCPDS No.33—0720; (b) 6; (c) 8; (d) 10; (e) 12

2.1.2 Eu^{3+} 掺杂量对合成样品物相的影响

不同 Eu^{3+} 掺杂量合成的样品的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在不同掺杂量下所制备的样品呈现出基本一致的衍射花样, 都与标准图谱编号为 JCPDS No.33—0720 相匹配, 且未发现其他物相的衍射峰。说明所制备的样品为纯相单斜结构 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 晶体, Eu^{3+} 掺入并未对 La_3PO_7 基质的晶体结构产生明显影响。此外, 由图 2 中插图还看出, 随着 Eu^{3+} 掺杂

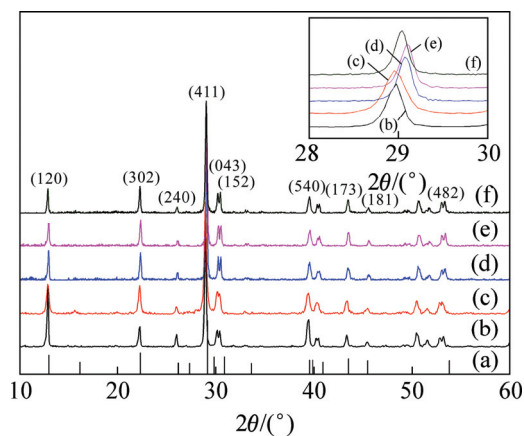


图 2 不同 Eu^{3+} 掺杂量时 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ samples synthesized with different $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ doping contents: (a) JCPDS No.33—0720; (b) 2%; (c) 4%; (d) 6%; (e) 8%; (f) 10%

量的增加,各样品的衍射峰位置略微向高角度移动。由于 La^{3+} 离子半径(0.103 nm)略大于 Eu^{3+} 离子半径(0.095 nm),当 Eu^{3+} 取代 La^{3+} 后,晶格常数随着 Eu^{3+} 掺杂量的增大而减小,导致晶格畸变进而影响衍射峰位置^[14],衍射峰移动也证实 Eu^{3+} 取代 La^{3+} 进入 La_3PO_7 晶格中。

2.2 形貌分析

图3所示为 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ (2%)粉末的SEM像,在实验范围内其它合成样品的形貌与之类似。由图3可见,所合成样品由尺寸约为400 nm左右颗粒组成,颗粒较大,并且颗粒间存在明显团聚现象,其原因是由于合成温度较高。

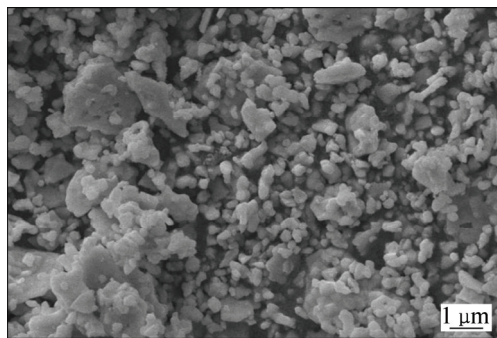


图3 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ (2%)粉末的SEM像

Fig. 3 SEM image of $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ (2%) sample

2.3 FT-IR 分析

图4所示为在不同pH条件下 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 合成样品的红外光谱图。由图4可知,在不同pH条件所合成的样品在400~1200 cm^{-1} 范围内具有相似的红外特征吸收带。1099和1019 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 PO_4^{3-}

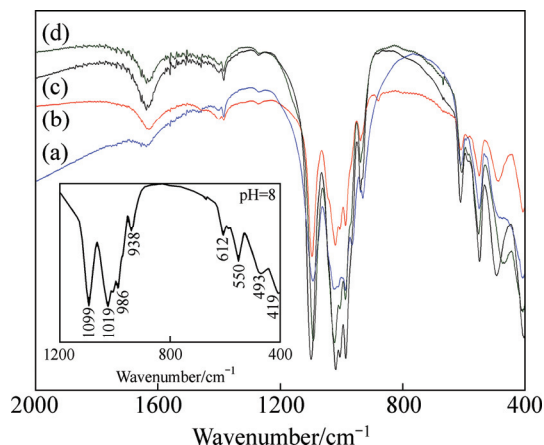


图4 不同pH条件下制备 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品的红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectra of $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ samples synthesized at different pH: (a) pH=10; (b) pH=8; (c) pH=6; (d) pH=12

的 $\nu_s(\text{P—O—P})$ 对称伸缩振动,而986和938 cm^{-1} 处出现的吸收峰则为 PO_4^{3-} 的 $\nu_{as}(\text{O—P—O})$ 不对称伸缩振动。而612、550和493 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 PO_4^{3-} 的 O—P—O 键的弯曲振动^[15-16]。此外,在419 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 La—O 键的伸缩振动^[3]。在所合成的样品中除了存在 La_3PO_7 的特征吸收峰之外,在1636 cm^{-1} 处还观察到源于表面吸附 OH^- 的红外吸收带,且该系列吸收带的强度随pH的增加先增大后降低,在pH为10达到最大,这意味着样品表面吸附 OH^- 的数量随着pH的增加先增加后减少。这可能是由于样品的晶粒尺寸随pH的增加先减小后增大,在pH为10达到最小所致(见图1),意味着在pH为10条件下,制备样品具有相对较大比表面积,吸附较多的 OH^- 。

2.4 荧光谱分析

2.4.1 溶液pH对合成样品荧光性能的影响

图5所示为不同pH条下所制备样品在监测波长为617 nm所得的激发光谱图。各样品在230~310 nm区间均可观察到一个强烈的宽带激发峰,该激发峰源于 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 之间的电荷迁移带吸收。此外,各样品的激发光谱在310~600 nm波长区间存在系列属于 Eu^{3+} 的 $4f^6-4f^6$ 跃迁的锐线激发谱,分别是位于320 (${}^7\text{F}_{0,1}-{}^5\text{H}_3$)、360 (${}^7\text{F}_{0,1}-{}^5\text{H}_6$)、380 (${}^7\text{F}_{0,1}-{}^5\text{D}_4$)、395 (${}^7\text{F}_{0,1}-{}^5\text{L}_6$)、415 (${}^7\text{F}_{0,1}-{}^5\text{D}_3$)、470 (${}^7\text{F}_{0,1}-{}^5\text{D}_2$)和530 nm (${}^7\text{F}_{0,1}-{}^5\text{D}_1$)等处^[5]。由图5可知,电荷迁移带随pH增大而略微发生红移。其原因可能是随着pH的增加,产生的量子限制效应使得带隙能量减少,导致了电荷迁移带的红移^[17]。此外,由图5还可观察到,虽然不同pH条件下所制备的样品的激发光谱均由相似的谱带组成,但

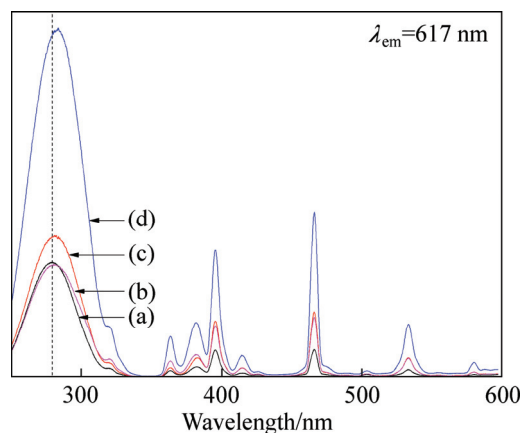


图5 不同pH条件下合成 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 晶体激发光谱

Fig. 5 Excitation spectra of samples synthesized $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ at different pH values: (a) pH=6; (b) pH=12; (c) pH=8; (d) pH=10

各谱带的相对强度随 pH 的增加先增大并在 pH 为 10 时, 达到最大值; 其后继续增大 pH 为 12, 则样品激发带强度又随之降低。

图 6 所示为不同 pH 条件下所制备样品在 280 nm 波长紫外光激发下的发射光谱图。由图 6 可以看出, 所合成的 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品的最强发射光谱位于 617 nm, 属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 跃迁; 其余的位于 595、653 和 704 nm 分别属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ (595)、 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_3$ (653) 和 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ (704) 跃迁。众所周知, Eu^{3+} 的发光性能对 Eu^{3+} 所处的局部环境的对称性甚为敏感, Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 分别源于磁多极跃迁和电多极跃迁。按照选择定则, 磁多极跃迁是被允许的, 而电多极跃迁是被禁止的, 但当 Eu^{3+} 占据了非反演对称中心格位时, 禁止可以部分被解除^[5, 18]。由图 6 知, 位于 617 nm 的电多极跃迁($^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$)明显强于位于 595 nm 的磁多极跃迁($^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$)。其原因是由于 La^{3+} 在 La_3PO_7 晶体中占据非反演对称中心^[19], 当 Eu^{3+} 以取代 La^{3+} 的方式进入 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 晶体中, 也同样占据的是以电多极为主导的非反演对称中心格位。由图 6 可以观察到, 不同 pH 条件下所合成的 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品发射光谱的谱带组成相同, 但各谱带的相对强度存在较大差异。当 pH 从 6 增加到 12 时, 所合成样品发射光谱的相对强度明显先增强后减弱; 当 pH 为 10 时, 相对强度达到最大值, 发光强度变化与图 5 类似。当 pH 为 10 时, 所制备样品的发射带强度均显著强于其他样品的。由图 1 和 4 可知, pH 为 10 条件下所制备的样品具有相对较小的晶粒尺寸, 表面吸附相对较多的 OH^- , 而一般认为相对较小的晶粒尺寸以及较多的 OH^- 均不利于提高

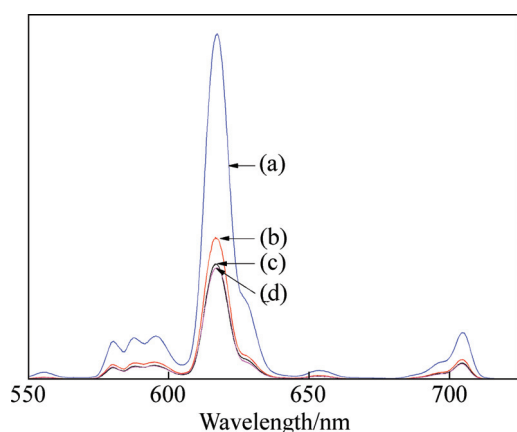


图 6 不同 pH 条件下合成的 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 在激发波长为 280 nm

Fig. 6 Emission spectra of $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ samples synthesized at different pH values under excitation of 280 nm: (a) pH=10; (b) pH=8; (c) pH=6; (d) pH=12

荧光材料的发光强度。之所以出现该现象, 可能是由于在 pH 为 10 条件下制备的样品具有相对较大的比表面积, 占据表面的 Eu^{3+} 数量则越多, 导致格位对称性越低, 越有利于提高电多极跃迁的发光强度^[20]。

2.4.2 不同 Eu^{3+} 的掺杂量对合成样品荧光性能的影响

图 7 所示为在 280 nm 波长光的激发下不同 Eu^{3+} 掺杂量制备的 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品的发射光谱图。由图 7 可知, 掺杂 Eu^{3+} 的量的变化并没有改变样品的发射光谱带的组成, 但谱带的相对强度随掺杂量的不同存在差异。以位于 617 nm 处的最强发射谱带为例, 随 Eu^{3+} 掺杂量从 2% 增加到 10%, 发射光谱的相对强度先增大后减小, 并在掺杂量为 4% 达到最大值。从图 7 插图可见随 Eu^{3+} 的由 2% 升高到 10%, 发光强度上升并在掺杂量为 4% 时达到最大值; 继续增加 Eu^{3+} 的掺杂量, 样品发光强度持续降低。出现该现象的原因可能是由于 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加直接导致样品晶格中 Eu^{3+}

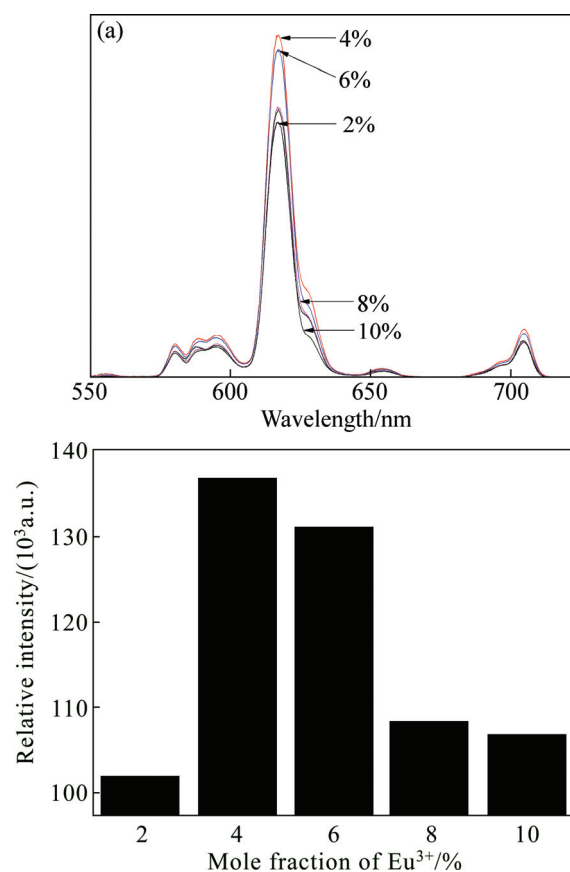


图 7 不同 Eu^{3+} 掺杂量的 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 晶体在激发波长为 280 nm 下所得的发射光谱和 617 nm 处发射峰相对强度随 Eu^{3+} 掺杂量的变化

Fig. 7 Emission spectra of as-synthesized samples with different Eu^{3+} doping contents under excitation of 280 nm (a) and change of intensities with Eu^{3+} doping content of $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ located at 617 nm (b)

发光中心数量的增加,使其能够吸收更多的激发能并以发光的形式将激发能释放出来,从而增强了样品的发光强度;其次,随着晶格中 Eu^{3+} 浓度的增加,由于 La^{3+} 和 Eu^{3+} 离子半径的差异导致晶格畸变增大,降低了 Eu^{3+} 所处环境的对称性,从而在一定程度上可提高属于电多极跃迁发光强度;继续增加 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度,虽然由于晶格畸变的进一步增大会导致电多极跃迁发光的增强,但是同时也会降低晶格中 Eu^{3+} 发光中心间的距离,当发光中心间的距离小于临界值时,发光中心 Eu^{3+} 间发生交叉弛豫的几率则显著增强,所吸收的激发能将主要以发光中心间的交叉弛豫方式而快速被消耗,从而导致浓度淬灭现象出现。

2.5 浓度淬灭机理

从图 7 可知, Eu^{3+} 掺杂量达 4% 时 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料出现浓度淬灭。一般认为,引起浓度淬灭的原因可能有能量传递、辐射再吸收和离子间交换作用等多种^[21-22]。BLASSE 等^[23]认为晶体中能量传递临界距离(R_c)与离子半径的关系式:

$$R_c \approx 2 \left[\frac{3V}{4\pi x_c N} \right]^{1/3} \quad (1)$$

式中: V 为晶体的晶胞体积; x_c 为临界淬灭浓度; N 是单位晶胞中可被替代的阳离子数目。对于 La_3PO_7 晶体, $V=2.0764 \text{ nm}^3$, $N=36$, $x_c=0.04$ 。代入式(1)得出, $R_c=1.4019 \text{ nm}$, 远大于 Eu^{3+} 之间能量传递临界距离($R_c=0.5 \text{ nm}$)^[23], 因此, La_3PO_7 中 Eu^{3+} 的浓度淬灭现象并非由能量传递所致。同时, $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱并没有观察到明显重叠,所以 La_3PO_7 中 Eu^{3+} 的浓度淬灭现象也并非由辐射再吸收作用引起的。

Dxeter 的理论表明^[24],在非金属无机晶体材料中,材料的发光强度 I 与稀土激活离子掺杂浓度 x 满足以下公式^[25]:

$$I/x = K[1 + \beta(x)^{\theta/3}]^{-1} \quad (2)$$

式中: x 为掺杂稀土离子浓度; I 为发光强度; θ 为电极相互作用常数。对于 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 晶体,在相同的激发条件下 K 和 β 均为常数。将 Eu^{3+} 掺杂浓度大于或等于临界浓度的样品作 $\lg(I/x)$ 对 $\lg x$ 的图,位于 617 nm 处的发射峰强度 $\lg(I/x_{\text{Eu}^{3+}})$ 随 $\lg x_{\text{Eu}^{3+}}$ 的变化曲线如图 8 所示,经线性拟合获得直线的斜率($-\theta/3$)约为 -1.29,则 θ 值为 3.87。电极相互作用常数 θ 的值为 3、6、8、10 时,分别由离子间交换相互作用,电多极-电多极相互作用(d-d)、电多极-电四极相互作用(d-p)和电四极-电四极相互作用(p-p)引起的浓度淬灭。实验获得

的 θ 值 3.87 与 3 较为接近,因此,在 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 晶体中, Eu^{3+} 发光中心的浓度淬灭机理主要由于离子间交换相互作用引起。

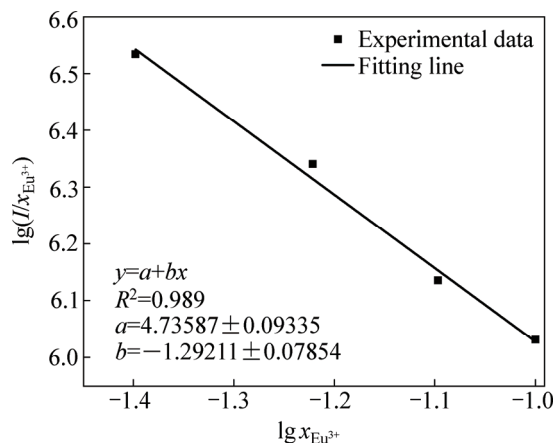


图 8 $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的 $\lg(I/x_{\text{Eu}^{3+}})$ 与 $\lg x_{\text{Eu}^{3+}}$ 之间的关系

Fig. 8 Relationship between $\lg(I/x_{\text{Eu}^{3+}})$ and $\lg x_{\text{Eu}^{3+}}$ for $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$

3 结论

1) 采用共沉淀法合成的 Eu^{3+} 掺杂 La_3PO_7 荧光材料为纯相的单斜晶系结构的 La_3PO_7 晶体。

2) $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料可以被 280 nm 的光激发,且具有很强的 617 nm 的红光发射。当 Eu^{3+} 的掺杂浓度高于 4% 时,观察到浓度淬灭现象, Eu^{3+} 的浓度淬灭机理为离子间交换相互作用。

REFERENCES

- [1] 罗林. 高分子网络凝胶法制备稀土掺杂正磷酸盐纳米发光材料及表征[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2014: 47-50.
LUO Lin. Synthesis and characterization of rare earth doped orthophosphate nanophosphors by polyacrylamide gel technique[D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2014: 47-50.
- [2] 曾晓岛, 贾晓卉, 朱莉萍, 杨锦瑜. Co^{2+} 掺杂 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料的水热合成及其发光性能[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(1): 50-55.
ZENG Xiao-dao, JIA Xiao-hui, ZHU Li-ping, YANG Jin-yu. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of Co^{2+} doped $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. Rare Metals Cemented Carbides, 2016, 44(1): 50-55.
- [3] YANG Jin-yu, SU Yu-chang, LIU Xue-ying. Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties of $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ micro-octahedra[J]. Transactions of Nonferrous

- Metals Society of China, 2011, 21(3): 535–543.
- [4] YANG Jin-yu, SU Yu-chang, CHEN Zhou, LIU Xue-ying. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 239: 2851–2854.
- [5] 吕少哲, 张家骅, 张继森, 鄂书林, 骆永石, 赵海峰. $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的制备和光谱性质[J]. *发光学报*, 2012, 33(4): 366–370.
- LÜ Shao-zhe, ZHANG Jia-hua, ZHANG Ji-sen, E Shu-lin, LUO Yong-shi, ZHAO Hai-feng. Synthesis and spectroscopy properties of $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ nanomaterials[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(4): 366–370.
- [6] 刘红利, 郝玉英, 许并社. 白光发光二极管用红色荧光粉 $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的制备与发光性能研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(10): 108504.
- LIU Hong-li, HAO Yu-ying, XU Bing-she. Preparation and photoluminescent of $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors for white leds[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(10): 108504.
- [7] 吕少哲, 张家骅, 张继森, 鄂书林, 赵海峰, 骆永石. Eu^{3+} 掺杂的含氧磷酸盐发光性质[J]. *发光学报*, 2013, 34(11): 1435–1439.
- LÜ Shao-zhe, ZHANG Jia-hua, ZHANG Ji-sen, E Shu-lin, ZHAO Hai-feng, LUO Yong-shi. Luminescent properties of Eu^{3+} -doped oxyphosphates[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, 34(11): 1435–1439.
- [8] 王剑波. 几种稀土掺杂磷酸盐荧光粉的发光特性研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2014.
- WANG Jian-bo. Study on luminescent properties of rare earth co-doped phosphates phosphors[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2014.
- [9] 金 叶, 秦伟平, 张继森, 王 艳, 曹春燕, 张继双, 任新光. 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[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(12): 2768–2771.
- JIN Ye, QIN Wei-ping, ZHANG Ji-sen, WANG Yan, CAO Chun-yan, ZHANG Jin-shuang, REN xin-guang. A novel red phosphor $\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ prepared by solid state method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(12): 2768–2771.
- [10] 陈国华, 刘心宇, 陈丽洁. 均匀沉淀法制备铝酸铽发光材料及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(6): 1113–1118.
- CHEN Guo-hua, LIU Xin-yu, CHEN Li-jie. Synthesis of strontium aluminate luminescent materials by homogeneous precipitation method and its properties[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(6): 1113–1118.
- [11] 杜红丽, 王丽影, 许佳斌, 陈研文, 武利民, 郭栋才. $\text{Sr}_2\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的共沉淀-水热合成及其发光性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 24(8): 1732–1736.
- DU Hong-li, WANG Li-ying, XU Jia-bin, CHEN Yan-wen, WU Li-ming, GUO Dong-cai. Luminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors prepared by co-precipitation hydrothermal method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 24(8): 1732–1736.
- [12] 刘 晶, 马伟民, 闻雷闻, 李喜坤, 沈世妃, 郭易芬. 共沉淀法制备 $\text{BaHfO}_3:\text{Ce}$ 纳米粉体及发光性能[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(8): 1492–1497.
- LIU Jing, MA Wei-min, WEN Lei, LI Xi-kun, SHEN Shi-fei, GUO Yi-fen. Preparation and spectrum characteristics of $\text{BaHfO}_3:\text{Ce}$ nano-powder by co-precipitation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(8): 1492–1497.
- [13] 张 霞, 王敏捷. $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的制备及发光性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2012, 41(6): 1732–1736.
- ZHANG Xia, WANG Min-jie. Synthesis and luminescence properties of $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ phosphor[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, 41(6): 1732–1736.
- [14] 贾晓卉, 曾晓岛, 朱莉萍, 杨锦瑜. 采用高分子网络凝胶法制备 $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ 发光材料及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(4): 1032–1038.
- JIA Xiao-hui, ZENG Xiao-dao, ZHU Li-ping, YANG Jin-yu. Polyacrylamide gel synthesis of $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ phosphor and its properties[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(4): 1032–1038.
- [15] YANG Jin-yu, JIA Xiao-hui, ZENG Xiao-dao, ZHU Li-ping, CHEN Zhuo. Polyacrylamide gel synthesis, structure and optical properties of $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(12): 4405–4411.
- [16] 吴雪艳, 尤洪鹏, 曾小青, 洪广言. 共沉淀法合成稀土正磷酸盐 $(\text{La}, \text{Gd})\text{PO}_4:\text{RE}^{3+} (\text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb})$ 及其真空紫外光谱特性[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(1): 1–4.
- WU Xue-yan, YOU Hong-peng, ZENG Xiao-qing, HONG Guang-yan. The preparation of $(\text{La}, \text{Gd})\text{PO}_4:\text{RE}^{3+} (\text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb})$ by co-precipitation method and their VUV spectroscopic properties[J]. *Chemical Journal of Chinese universities*, 2003, 24(1): 1–4.
- [17] BOUKERIK A, GUERBOUS L. Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 145(1): 148–153.
- [18] DEXPERT-GHYS J, MAURICOT R, FAUCHER M D. Spectroscopy of Eu^{3+} ions in monazite type lanthanide orthophosphates LnPO_4 , $\text{Ln}=\text{La}$ or Eu [J]. *Journal of Luminescence*, 1996, 69(4): 203–215.
- [19] TOYOURA K, HATADA N, NOSE Y, UDA T, TANAKA I. First-principles thermodynamics of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ pseudobinary system[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(18): 184301.
- [20] 吴春芳, 王钰茗, 王育华. 纳米 $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ 的水热合成及其发光性能[J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2010, 46(3): 120–124.
- WU Chun-fang, WANG Yu-ming, WANG Yu-hua. Synthesis of nano $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ phosphors and their photoluminescent properties[J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2010, 46(3): 120–124.
- [21] 杨锦瑜, 罗 林, 苏玉长, 申 婧. 高分子凝胶法合成

- YPO₄:Sm³⁺ 纳米荧光材料的结构与光学性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(3): 493–498.
- YANG Jin-yu, LUO Lin, SU YU-chang, SHEN Jing. Polyacrylamide gel synthesis, structure and optical properties of YPO₄:Sm³⁺ nanophosphors[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2014, 19(3): 493–498.
- [22] 马明星, 朱达川, 涂铭旌. Eu²⁺的掺杂浓度对 BaAl₂Si₂O₈:Eu²⁺ 荧光粉发光特性的影响[J]. 物理学报, 2009, 58(8): 5826–5830.
- MA Ming-xing, ZHU Da-chuan, TU Ming-jing. The effect of Eu³⁺ doping concentration on luminescence properties of BaAl₂Si₂O₈:Eu²⁺ blue phosphor[J]. Acta Physica Sinica (Chinese Edition), 2009, 58(8): 5826–5830.
- [23] BLASSE G, GRABMAIER B C. Luminescent materials[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1994: 91–106.
- [24] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids[J]. The Journal of Chemical Physics, 1953, 21(5): 836–850.
- [25] 汤安, 张丁非, 杨柳, 段作衡. Eu³⁺掺杂浓度对 LaInO₃:Eu³⁺ 红色荧光粉发光性能影响及自身猝灭机理研究[J]. 功能材料, 2011, 42(12): 2193–2195.
- TANG An, ZHANG Ding-fei, YANG Liu, DUAN Zuo-heng. The research on the Eu³⁺ doped concentration for the properties of a red-emitting LaInO₃:Eu³⁺ phosphor and the self-quenching mechanism of Eu³⁺[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(12): 2193–2195.

Co-precipitation synthesis and optical properties of Eu³⁺ doped La₃PO₇ phosphors

OU Ya^{1,2}, FU Bing^{1,2}, ZHU Li-ping³, CHEN Xue-yu¹, YANG Jin-yu^{1,2}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. Key Lab for Functional Materials Chemistry of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

3. School of Educational Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Eu³⁺ doped La₃PO₇ phosphors were synthesized by co-precipitation method. The crystal structure and optical properties of the as-synthesized samples were investigated by XRD, SEM, FT-IR and FL. The influences of pH and doping content of the as-prepared samples were also discussed. The results show that the single-phase La₃PO₇:Eu³⁺ crystals with monoclinic structure can be obtained. The photoluminescence spectra show strong red emission at 617 nm originating from ⁵D₀–⁷F₂ transition of Eu³⁺ ions under 280 nm light excitation. The concentration quenching phenomenon is observed when the doping content is over 4% (mole fraction), and the concentration quenching mechanism is caused by the exchange interaction of Eu³⁺ ions.

Key words: La₃PO₇ phosphors; Eu³⁺ doping; co-precipitation method; fluorescence property

Foundation item: Project(Research 2015(31)) supported by the Guizhou Normal University Graduate Innovation Fund, China; Project(213610007) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(J-[2012]2269) supported by the Guizhou Natural Science Foundation of Guizhou Province, China; Project(TZJY-2011-40) supported by the Excellent Talents Foundation of Guizhou Province, China; Project(G-[2013]7015) supported by the International Cooperation Foundation of Guizhou Province, China

Received date: 2016-05-17; **Accepted date:** 2016-10-14

Corresponding author: YANG Jin-yu; Tel: +86-851-86700050; E-mail: jinyuyang@gmail.com

(编辑 李艳红)