

doi:10.3788/gzxb20154408.0816003

La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 荧光粉的 溶液燃烧法合成及发光特性

伏振兴, 刘碧蕊

(宁夏师范学院 物理与信息技术学院, 宁夏 固原 756000)

摘要:为了研究紫外光作用下 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 荧光粉的光致发光特性和发光机理,以尿素为辅助燃烧原料,采用溶液燃烧合成法,制备了不同掺杂浓度的 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 荧光粉样品.通过 X-射线衍射、扫描电子显微镜和光谱学手段,对 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 荧光粉的晶相结构、形貌和发光性质进行了表征和研究.结果表明,所制备的 LaYO₃ : Pr³⁺ 样品具有立方晶形结构,在波长为 295 nm 紫外光源的激发下,荧光粉发射出很强的绿色荧光.随着 Pr³⁺ 离子掺杂浓度的增加,荧光粉的绿色发光强度也随之增强.当掺杂浓度增至 1.0 mol% 时,其绿色发光强度达到最大.之后,随着 Pr³⁺ 离子掺杂浓度的进一步增加,荧光粉的绿色发光强度开始逐渐减弱,出现浓度猝灭效应.

关键词: 荧光光谱; 绿色荧光粉; 光致发光; La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺; 溶液燃烧合成法; 发光机理; 浓度效应

中图分类号: O482.31, O782+.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4213(2015)08-0816003-4

Photoluminescence Properties and Preparation of La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ Phosphors by Solution-combustion

FU Zhen-xing, LIU Bi-rui

(College of Physics and Information Technology, Ningxia Normal University, Guyuan, Ningxia 756000, China)

Abstract: In order to investigate the mechanism and properties of photoluminescence of La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ phosphors, the phosphors with various doping concentration were synthesized via a urea assisted solution-combustion method. The phosphors were characterized by X-ray powder diffraction, field emission scanning electron microscope and photoluminescence, respectively. The results show that the samples exhibit a cubic phase in crystal structure, and the strong green luminescence is emitted from La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ phosphors under an excitation of ultraviolet light at 295 nm. The intensity of green photoluminescence emission is increased with the increasing of praseodymium concentration. Then it is decreased at higher concentration due to the concentration quenching effect. The optimum doping concentration of Pr³⁺ ions is about 1.0 mol% for attaining the strongest green photoluminescence emission.

Key words: Fluorescence spectrum; Green phosphors; Photoluminescence; La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺; Solution-combustion technique; Photoluminescence mechanism; Concentration effect

OCIS Codes: 160.2540; 160.5900; 300.6280; 160.4760; 350.6250

0 引言

钇酸镧(LaYO₃)属于钇酸盐,具有类钙钛矿复合氧化物的晶体结构^[1].钙钛矿是指分子通式为 ABO₃ 的化合物,因最早发现的此类化合物是存在于钙钛矿石中的钛酸钙(CaTiO₃),因此而得名钙钛矿.又因为其

分子式中物质的化合比例为 1 : 1 : 3,故而又称之为“113 结构”^[2].ABO₃ 化合物在掺杂过程中,其 A 位和 B 位均可被半径相近的其他离子取代,形成掺杂复合氧化物^[3].掺杂钙钛矿复合氧化物会形成独特的晶体缺陷结构,是一类性能优异、用途广泛的新型功能材料,已被广泛地应用于光学材料、传感器、氧化还原、催

基金项目:宁夏自然科学基金(No. NZ13208)、宁夏留学人员创新创业择优资助项目(No. [2014]486-4)、宁夏高校科研项目(No. NXY2013112)和宁夏师范学院科研项目(Nos. NXSFD1513, NXSFYB1537)资助

第一作者:伏振兴(1972-)男,教授,博士,主要研究方向为稀土掺杂体系的光学性质等. Email: zxfuo@sohu.com

收稿日期:2015-01-12; **录用日期:**2015-03-18

<http://www.photon.ac.cn>

化剂、太阳能电池以及固体电阻器等诸多领域,成为材料、化学和物理等领域的主要研究热点^[4-6]. LaYO₃ 晶体具有无辐射、亮度高,环境良好等物理化学特性,在半导体、催化等领域有着重要的应用价值.

镨离子(Pr³⁺)作为典型的敏化掺杂离子,被广泛应用于掺杂光学材料中^[7-8]. 由于 Pr³⁺ 离子和 La³⁺ 离子的半径相差不大,所以 Pr³⁺ 离子能很容易地掺入到 LaYO₃ 晶格中,从而取代、置换出相应格位上的 La³⁺ 离子. Pr³⁺ 离子的荧光发射通常是由激发态³P₀ 能级向下跃迁至³F₂、³F₃、³F₄、³H₄、³H₅ 或³H₆ 等低能态而产生的. Pr³⁺ 离子掺杂荧光材料发光性质的研究已有较多报道^[9-11],但 Pr³⁺ 离子掺杂 LaYO₃ 荧光粉的合成及其发光性质的研究鲜见报道.

溶液燃烧合成法具有反应过程速度快、操作简单易行、溶液混合均匀、反应彻底、所得样品纯度高等特点,受到研究人员的关注^[12-15]. 本文以尿素作为辅助燃料,在初始温度为 600℃ 的条件下,通过溶液燃烧合成法,制备了 Pr³⁺ 离子掺杂浓度不同的 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 荧光粉末样品. 用 X-射线衍射(X-Ray Powder Diffraction, XRD)和扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分别对荧光粉的晶相结构和形貌进行表征. 通过光致发光(Photoluminescence, PL)手段研究了 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 荧光粉的发光特性,分析了体系的发光机理;讨论了 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 荧光粉发光特性的浓度效应,得出了实现最强绿色荧光发射时 Pr³⁺ 离子的最佳掺杂浓度.

1 实验

1.1 样品制备

在初始温度为 600℃ 的条件下,通过溶液燃烧合成方法,制备了不同摩尔浓度的 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ ($x=0.006, 0.010, 0.012, 0.014, 0.016, 0.018$ 和 0.040) 荧光粉末样品. 制备样品的化学原料有硝酸(HNO₃)、硝酸钇(Y(NO₃)₃)、硝酸镨(Pr(NO₃)₃)、x 水合硝酸镧(La(NO₃)₃ · xH₂O)和尿素(NH₂CONH₂),所有化学药品的纯度均为分析纯. 在室温下,按化学反应所需的摩尔计量比重,称取适量的 La(NO₃)₃ · xH₂O、Pr(NO₃)₃、Y(NO₃)₃ 和 NH₂CONH₂,用去离子水溶解于事先准备好的坩埚中,其中 La(NO₃)₃、Y(NO₃)₃ 和 Pr(NO₃)₃ 的摩尔比为 $(1-x) : 1 : x$,辅助燃料 NH₂CONH₂ 适量. 将马弗炉预热到 600℃,待坩埚中的前驱混合物溶解,得到均匀的无色透明溶液后,把装有混合物的坩埚移入到马弗炉内. 大约 5 min 后,能够观察到坩埚中的混合物开始燃烧并产生火焰,待充分反应几秒钟后,将坩埚取出. 然后,将待反应生成物自然冷却至室温后,得到泡沫状蓬松物质. 将坩埚中的泡沫状蓬松物质收集,用研钵将其研成细粉状,即得到了

相应的 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 荧光粉末样品.

1.2 样品表征

用 XRD(Bruker D8 Advance, 德国, Cu 辐射, $\lambda = 0.15418$, 电压 40 kV, 电流 30 mA)对所制备 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 荧光粉样品的物相表征. 采用场扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-5000H, 电压 20kV)对 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 荧光粉样品的表面形貌进行观测和表征. 图 1 给出当掺杂浓度取最大值 $x=4.0$ mol% 时,溶液燃烧合成法所制备的 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 样品的 XRD 衍射图谱. 从图 1 可以看出,图谱中主要衍射峰的位置与 LaYO₃ 晶体的标准 XRD 射线衍射峰(JCPDS No. 00-053-649)符合得很好,具有立方体晶形钙钛矿晶体结构,未有其他杂质物相衍射峰的出现^[1]. 这说明,在合成过程中物质反应充分,所合成的产物基本为纯相 LaYO₃ 晶体,材料的结晶程度较好,未含有其他杂质.

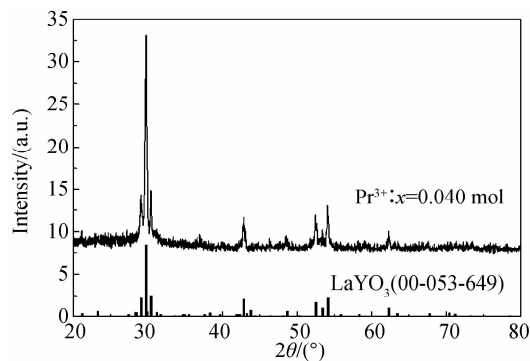


图 1 La_{0.96}YO₃ : 0.04Pr³⁺ 荧光粉样品的 XRD 衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction spectra of La_{0.96}YO₃ : 0.04Pr³⁺ phosphors

由于燃烧法制备样品的反应过程非常快,往往只持续几秒或十几秒,因而在反应合成过程中,材料的晶型难以得到充分生长,而后期的高温处理可使产品的晶型生长充分^[16-18]. 采用 SEM 手段对溶液燃烧合成法所制备的 La_{1-x}YO₃ : xPr³⁺ 荧光粉样品的表面形貌进行表征,可以观测到上述特点. 图 2 是 La_{0.96}YO₃ : 0.04Pr³⁺ 样品的 SEM 图像,可以看出,LaYO₃ 晶体的

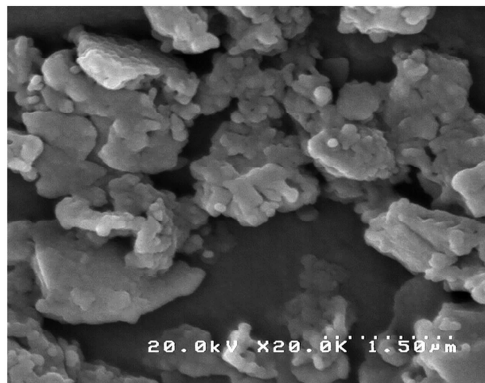


图 2 La_{0.96}YO₃ : 0.04Pr³⁺ 荧光粉样品的 SEM 图像
Fig. 2 The SEM images of La_{0.96}YO₃ : 0.04Pr³⁺ phosphors

粒径尺寸较小,分布和颗粒表面形貌较不规则,符合采用燃烧合成法所制备样品的特点.

2 La_{1-x}YO₃:xPr³⁺ 荧光粉的 PL 特性

2.1 光谱学性质和发光机理

荧光光谱测试采用日本岛津公司的 RF-5301PC 荧光分光光谱仪,狭缝宽度为 1.5 nm,全部测量在室温下进行.当采用紫外灯照射 La_{1-x}YO₃:xPr³⁺ 荧光粉样品时,样品发射出很强的绿色荧光.图 3 给出实验采集和记录的 La_{0.99}YO₃:0.01Pr³⁺ 荧光粉的激发光谱和发射光谱,曲线 a 是在监测 La_{0.99}YO₃:0.01Pr³⁺ 荧光粉样品的 509 nm 绿色发光时,所采集到的激发光谱,而曲线 b 是采用波长为 295 nm 的紫外光激发样品时,所采集到的荧光粉样品的发射光谱,La_{0.99}YO₃:0.01Pr³⁺ 荧光粉的掺杂摩尔浓度为 $x = 0.010$.从图 3 中的曲线 a 可以看出,在监测荧光粉的绿色 509 nm 发光时,激发光谱的主波带的中心波长位于 295 nm 处,同时,在 353 nm 处也有一个很弱的波峰.根据 Pr³⁺ 离子的能级跃迁图可知,295 nm 和 353 nm 均为 Pr³⁺ 离子的 4f²(³H₄) → 4f5d 能级跃迁的吸收谱带,其中 295 nm 的激发峰强度最强.图 3 中的曲线 b 显示,在波长为 295 nm 的紫外光源激发下,La_{0.99}YO₃:0.01Pr³⁺ 荧光粉呈现出优良的绿色荧光发射,谱带的中心波长位于 509 nm 处.除此之外,在位于 468 nm、496 nm、552 nm 和 667 nm 等处,也出现了多个弱发射峰,其中波长 496 nm 处的谱带的发光强度较强,而其他谱带的发光强度较弱.这些荧光发射谱的位置与 Pr³⁺ 离子的特征发射谱线相吻合.

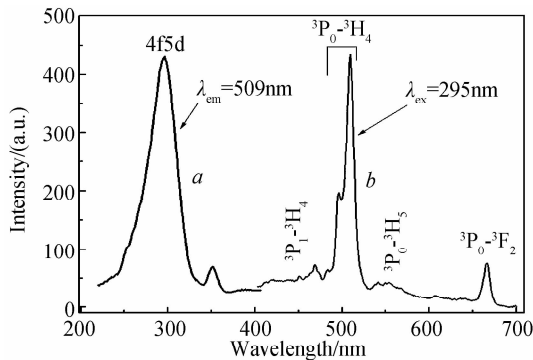


图 3 La_{0.99}YO₃:0.01Pr³⁺ 荧光粉的激发光谱(曲线 a)和发射光谱(曲线 b)

Fig. 3 The excitation (curve a) and emission (curve b) spectra of La_{0.99}YO₃:0.01Pr³⁺ phosphors

因为 La³⁺ 离子和 Pr³⁺ 离子的半径相差不大,所以 Pr³⁺ 离子能够很容易地取代 La³⁺ 离子而进入到 LaYO₃ 基质的晶格中,且不会导致基质晶相结构的改变.图 4 给出的是发光中心 Pr³⁺ 离子吸收激发光子和 Pr³⁺ 离子能级跃迁过程的示意图.根据 Pr³⁺ 离子的能级结构,结合样品的光谱测量结果,可以知道,当用波

长为 295 nm 的紫外光源激发样品时,Pr³⁺ 离子的 4f5d 能带吸收能量.然后,处于 4f5d 能带的 Pr³⁺ 离子向下弛豫到³P₂ 能级,再以无辐射弛豫的方式,通过¹I₆ 能级将离子布居于激发态³P₁ 和³P₀ 能级,处于这些高能级的离子再向低能级跃迁,从而产生了荧光发射.图 3 中的曲线 a 所给出的 La_{0.99}YO₃:0.01Pr³⁺ 发射光谱谱带,分别是激发态³P₀、³P₁ 向低能级³F₂、³H₄ 和³H₅ 的跃迁所致.其中谱带中最强的 509 nm 绿色发光是来自于 Pr³⁺ 离子的³P₀ → ³H₄ 能级跃迁,而中心波长位于 496 nm 的发射谱带,对应的也是 Pr³⁺ 离子的³P₀ → ³H₄ 能级的跃迁;另外的 3 处较弱的荧光发射谱带,即中心波长位于 468 nm、552 nm 和 667 nm 处的荧光发射谱带,分别来自于 Pr³⁺ 离子的³P₁ → ³H₄、³P₀ → ³H₅ 和³P₀ → ³F₂ 能级跃迁.在 295 nm 紫外光源的激发下,LaYO₃ 基质中 Pr³⁺ 离子的 4f5d 能带吸收激发光子,以及 Pr³⁺ 离子的弛豫过程和荧光发射的能级跃迁过程如图 4.

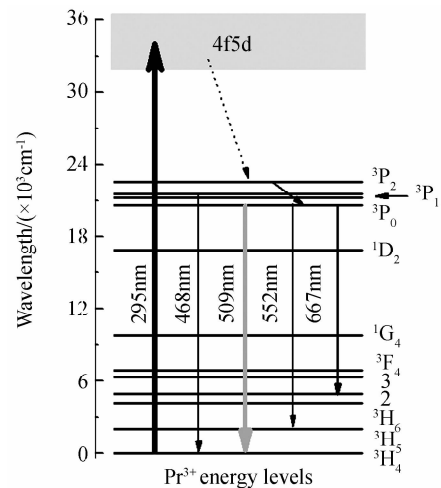


图 4 Pr³⁺ 离子能级跃迁示意图

Fig. 4 The schematic mechanism of transitions for Pr³⁺ ion

2.2 PL 光谱的浓度效应

为了进一步探讨 La_{1-x}YO₃:xPr³⁺ 荧光粉的浓度效应,在保持其他实验条件不变的情况下,对所制备的掺杂浓度不同的 La_{1-x}YO₃:xPr³⁺ ($x = 0.006, 0.010, 0.012, 0.014, 0.016, 0.018$ 和 0.040) 荧光粉的发射光谱进行了测量和记录.图 5 是当采用波长为 295 nm 的紫外光激发荧光粉时,不同掺杂浓度的 La_{1-x}YO₃:xPr³⁺ 荧光粉的 PL 光谱学特性,Pr³⁺ 离子的摩尔浓度分别为 $x = 0.006, 0.010, 0.012, 0.014, 0.016$ 和 0.018 ,其中内插图给出的是 496 nm 蓝绿色、509 nm 绿色和 667 nm 红色荧光发射的强度对 Pr³⁺ 离子掺杂浓度的依赖关系.由图 5 可以看出,随着 La_{1-x}YO₃:xPr³⁺ 基质中 Pr³⁺ 离子掺杂浓度的变化,荧光粉样品发射光谱的形貌没有太大的变化,但各个发射谱带的荧光发射强度却表现出了很大的差异.在掺杂浓度较低的情

况下($0 < x < 0.010$),随着 Pr^{3+} 离子浓度的逐渐增加, $\text{La}_{1-x}\text{YO}_3 : x\text{Pr}^{3+}$ 体系的各个荧光谱带的发射强度也随之增强. 当 Pr^{3+} 离子的摩尔浓度增加到 0.010 时, 496 nm 蓝绿色、509 nm 绿色和 667 nm 红色荧光发射的发光强度均达到最大值. 然后, 当进一步增加 $\text{La}_{1-x}\text{YO}_3 : x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉样品中的 Pr^{3+} 离子掺杂浓度时, 样品的各个发射谱带的荧光发射强度又开始逐渐减弱, 即出现浓度猝灭效应. 荧光发射强度与掺杂浓度的依赖关系表明, 在此实验条件下, 当 Pr^{3+} 离子的掺杂摩尔浓度等于 1.0 mol% 时, $\text{La}_{1-x}\text{YO}_3 : x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉样品的绿色发光强度达到最大值, 即 $\text{La}_{1-x}\text{YO}_3 : x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉达到最佳的绿色发光效果.

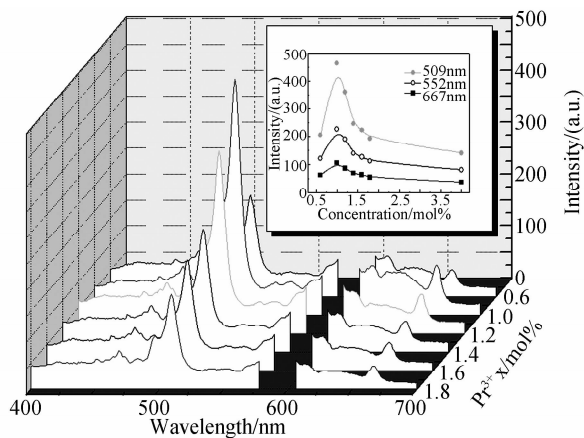


图5 Pr^{3+} 离子掺杂浓度对 PL 特性的影响

Fig.5 The influence of Pr^{3+} doping concentration on PL properties

3 结论

采用溶液燃烧合成法, 制备了不同掺杂浓度的 $\text{La}_{1-x}\text{YO}_3 : x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉末样品. 在波长为 295 nm 的紫外光源的激发作用下, 荧光粉样品呈现出了色纯度很好、强度很高的绿色荧光发射. PL 光谱学测量和发光机理分析表明, $\text{La}_{1-x}\text{YO}_3 : x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的绿色荧光发射源自于 Pr^{3+} 离子的 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_1$ 能级跃迁, 绿色荧光发射谱带的中心波长位于 509 nm 处. 通过 PL 光谱学手段研究了 $\text{La}_{1-x}\text{YO}_3 : x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的荧光发射谱特性, 由荧光发射强度与 Pr^{3+} 离子掺杂浓度的依赖关系, 可以看出 $\text{La}_{1-x}\text{YO}_3 : x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的荧光发射存在着浓度猝灭效应. 实验测量和研究结果表明, 当 Pr^{3+} 离子的掺杂浓度为 1.0 mol% 时, $\text{La}_{1-x}\text{YO}_3 : x\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉达到最佳的绿色发光效果.

参考文献

[1] ALCOCK C B, FERGUS J W, WANG L. The electrolytic properties of LaYO_3 and LaAlO_3 doped with alkaline-earth oxides[J]. *Solid State Ionics*, 1992, **51**(3-4):291-295.
 [2] BHARATHY M, FOX H, MUGAVERO S J, et al. Crystal growth of inter-lanthanide $\text{LaLn}'\text{O}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Y}, \text{Ho-Lu}$) perovskites from hydroxide fluxes[J]. *Solid State Sciences*, 2009, **1**(3):651-654.
 [3] TATIANA M M, LUCAS M DA R O, LEILANE R M, et al. Photoluminescence properties of $\text{CaTiO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ nanophosphor

obtained by the polymeric precursor method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **145**(1-2):141-150.

- [4] SU W T, YANG L, LI B. Optical properties and thermal stability of LaYbO_3 ternary oxide for high- k dielectric application[J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(7):2526-2530.
 [5] MARTIN O, JOSEPH O, FRANCIS B. Dejene. Solution-combustion synthesis and photoluminescence properties of $\text{YBO}_3 : \text{Tb}^{3+}$ phosphor powders[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2014, **439**(15):133-136.
 [6] CHEN R, CHEN D H. Enhanced luminescence properties of $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ phosphor with addition of SiO_2 by solid-state reaction[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, **127**(5):256-260.
 [7] VENKATESWARLU M, PRASAD M V K S, SWAPNA K, et al. Pr^{3+} doped lead tungsten tellurite glasses for visible red lasers[J]. *Ceramics International*, 2014, **40**(4):6261-6269.
 [8] BRAHMACHARY K, RAJESH D, BABU S, et al. Investigation on spectroscopic properties of Pr^{3+} and Nd^{3+} doped zinc-alumino-sodium-phosphate (ZANP) glasses[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, **1064**(5):6-14.
 [9] ZHANG F, BI Z F, HUANG A P, et al. Luminescence and Judd-Ofelt analysis of the Pr^{3+} doped fluorotellurite glass[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, **160**:85-89.
 [10] LIAN J B, QIN H, LIANG P, et al. Controllable synthesis and photoluminescence properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3 : x\% \text{Pr}^{3+}$ microspheres using an urea-ammonium sulfate (UAS) system[J]. *Ceramics International*, 2015, **41**(2):2990-2998.
 [11] GENG J, CHEN Y H, GU G R, et al. Tunable white-light-emitting $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$ phosphor by adjusting the concentration of Ca^{2+} ion[J]. *Optical Materials*, 2014, **36**(7):1093-1096.
 [12] BISWAS M, BANDYOPADHYAY S. Nano-crystalline Pr^{3+} -ceria powder by urea-formaldehyde gel combustion route[J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, **25**(2):536-542.
 [13] FOKA K E, DEJENE F B, SWART H C. Photoluminescence properties of Ce^{3+} -doped SrAl_2O_4 prepared using the solution combustion method[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2014, **439**(15):177-180.
 [14] RAMAKRISHNA G, NAGABHUSHANA H, SUNITHA D V, et al. Effect of different fuels on structural, photo and thermo luminescence properties of solution combustion prepared Y_2SiO_5 nanopowders[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, **127**(5):177-184.
 [15] FU Z X, MA L, SAHI S, et al. Influence of doping concentration on valence states of europium in $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ phosphors[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, **143**:657-662.
 [16] YANG Zhi-ping, LIANG Xiao-shuang, ZHAO Yin-hong, et al. Preparation and luminescence properties of reddish-orange phosphors $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(3):0316002.
 杨志平, 梁晓双, 赵引红, 等. 橙红色荧光粉 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ 的制备及发光性能表征[J]. 光子学报, 2014, **43**(3):0316002.
 [17] SHI Lin-lin, SUN Jia-shi, ZHAI Zi-hui, et al. Luminescence properties in novel $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped $\text{Bi}_3\text{ZnB}_2\text{O}_7$ phosphors by assembled optimal design[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(11):1116002.
 石琳琳, 孙佳石, 翟梓会, 等. 组合优化设计制备 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺 $\text{Bi}_3\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 新型荧光粉的发光性质[J]. 光子学报, 2014, **43**(11):1116002.
 [18] WANG Qian, ZHANG Wei-huan, OUYANG Shao-ye, et al. Luminescence properties of oxyfluoride tellurite glasses doped with Dy^{3+} ions and Tb^{3+} ions[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(1):0116004.
 王倩, 张为欢, 欧阳绍业, 等. $\text{Dy}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 掺杂氟氧碲酸盐玻璃的光谱性能研究[J]. 光子学报, 2015, **44**(1):0116004.