

Synthesis and Photoluminescence of $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ Nano-Phosphors by Co-Precipitation Method

Jing-bao Lian¹, Bing-xin Wang¹, Xu-dong Sun^{2*}, Xiao-dong Li²

¹School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun, 113001, China

²Key Lab for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110004, China

Email: lianjingbao@yahoo.com.cn

Abstract: $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ nano-phosphors were synthesized by calcined the $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ precursors in hydrogen atmosphere using commercially available La_2O_3 , Tb_4O_7 , H_2SO_4 and NaOH as the starting materials. The formation and characterization of $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ nano-phosphors were investigated by means of FT-IR, XRD, FE-SEM and PL spectra. The results confirmed that the as synthesized precursor was composed of $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ crystalline state and could be transformed into single phase $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ by calcined at 800 °C for 1 h in hydrogen atmosphere. The synthesized $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ phosphor particles are quasi-spherical and well dispersed, with a mean particle size of about 50-70 nm. Under 260 nm UV light excitation, the emission spectrum of $(\text{La}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{O}_2\text{S}$ nano-phosphor is composed of a series of peaks centered at 491 nm, 545 nm, 588 nm and 621 nm, corresponding to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 6 \sim 3$) transitions of Tb^{3+} ions, respectively. The predominant green emission peak located at 545 nm is attributed to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ transition of Tb^{3+} ions. The decay processes of $(\text{La}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{O}_2\text{S}$ nano-phosphor include a fast and a slow process and have a double exponential decay behavior. With increasing calcination temperature, the lifetime of $(\text{La}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{O}_2\text{S}$ nano-phosphor becomes shorter due to increasing oxygen and sulfur vacancies in hydrogen atmosphere.

Keywords: $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$; nano-phosphor; co-precipitation; reduction; photoluminescence

$(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米粉体的共沉淀法合成及光致发光研究

连景宝¹, 王秉新¹, 孙旭东^{2*}, 李晓东²

¹ 辽宁石油化工大学机械工程学院, 抚顺, 中国, 113001

² 东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳, 中国, 110004

Email: lianjingbao@yahoo.com.cn

摘要: 采用 La_2O_3 、 Tb_4O_7 、 H_2SO_4 和 NaOH 为实验原料, 通过在氢气气氛下煅烧 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 前驱体合成了 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米粉体。利用红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)和光致发光(PL)光谱等手段对合成的粉体进行了表征。研究表明前驱体为晶态, 在氢气气氛下 800 °C 煅烧 1 小时可以转化为单相的 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ 。所合成的 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ 粉体具有近球形, 分散性好, 平均颗粒尺寸大约 50-70 nm 左右。在 260 nm 的紫外光激发下, $(\text{La}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米粉体的发射光谱由 491 nm、545 nm、588 nm 和 621 nm 等一系列发射峰组成, 分别归属于 Tb^{3+} 从 $^5\text{D}_4$ 到 $^7\text{F}_j$ ($J=6 \sim 3$) 的跃迁, 主发射峰位于 545 nm, 呈现绿光发射, 归属于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁。 $(\text{La}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米粉体的余辉衰减过程由一快过程和一慢过程组成, 且具有 e 的双指数衰减行为。随着煅烧温度的增加, $(\text{La}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{O}_2\text{S}$ 中氧和硫空位增加, 荧光寿命变短。

关键词: $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$; 纳米粉体; 共沉淀法; 还原; 光致发光

1 引言

稀土硫氧化物 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$) 具有较宽的禁带宽度(4.6-4.8 eV), 掺杂激活离子后具有

非常高的发光效率, 是一类高性能发光基质材料, 已广泛应用于彩色电视显像管、X 射线增强屏、平板显像和其它显示设备等方面^[1-3]。近年来, Yu.V.Orlovskii 等^[4]报道 Nd^{3+} 离子掺杂的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 半透明陶瓷具有高量子效率, 有望作为新型激光器材料而获得应用。另外, 当 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Re}^{3+}$ 粉体纳米化后, 具有发光强度大、单色

*基金项目: 国家自然科学基金 (50672014)
国家杰出青年科学基金 (50425413)

性好、发光稳定性好、荧光寿命长和上转换发光等光学性能以及化学稳定性好,生物毒性低等优点,使其在生物医学领域的发光标记探针方面有广泛的应用前景^[5]。

目前合成 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$) 粉体的方法有固相法^[6]、还原法^[7]、燃烧法^[8]、溶剂热合成法^[9]、乳状液膜法^[10]、热分解法^[11]和明胶网格模板法^[5]等。其中,固相法和还原法合成的粉体比较粗,很难满足显示设备对高分辨率的要求。燃烧法使用的原料相对昂贵,成本较高,并且很难获得纯相。溶剂热合成法需使用高压釜且产率低。乳状液膜法和分解法合成过程中要使用有毒气体(H_2S 、 CS_2 等);明胶网格法合成工艺比较复杂。本文采用 La_2O_3 、 Tb_4O_7 、 H_2SO_4 和 NaOH 为实验原料,通过在氢气气氛下煅烧 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NaOH 共沉淀所获得的前驱体 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的方法合成了 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米粉体,克服了上述方法的缺点,并研究了 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米粉体的光致发光特性。

2 实验过程

2.1 样品制备

实验原料为 La_2O_3 (99.9%,上海跃龙新材料有限公司)、 Tb_4O_7 (99.9%,南方稀土高科技股份公司)、 H_2SO_4 (GR,沈阳新化试剂厂)、 NaOH (AR,国药化学试剂有限公司)和乙醇(99%,沈阳力诚试剂厂)。首先,将 La_2O_3 和 Tb_4O_7 按化学计量比溶于稀硫酸溶液中配成 0.01 M 的 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液($x=0, 0.02$),另将 NaOH 溶于去离子水中配成 0.2 M 的 NaOH 溶液。然后,按照 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NaOH 的摩尔比(1:4),以 2 mL/min 的滴定速度将 200 mL NaOH 溶液滴加到 1000 mL $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{SO}_4)_3$ 母液中,并不断搅拌。随后将所获得的前驱体沉淀用去离子水和乙醇离心清洗,80 °C 干燥 12 小时后研磨。最后,在氢气气氛下将所获得的前驱体分别在 600 °C、800 °C 和 900 °C 煅烧 1 小时以获得所需样品。为了防止样品被氧化,停止加热后通入氮气保护样品至 300 °C 出炉。

2.2 样品表征

采用 PerkinElmer FT-IR Spectrum RXI 型红外光谱仪测量样品的红外光谱。采用 X'pert Pro X 射线衍射仪测定样品的物相结构,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描速度为 12 °(2 θ)/min。采用 JEOL JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜观察样品的形貌。

采用 PerkinElmer LS55 荧光分光光度计测量样品的激发光谱、发射光谱和余辉衰减,以氙灯作为激发光源,所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

图 1 为前驱体的红外吸收光谱图。从图中可以看出,前驱体在 3000-3700 cm^{-1} (峰位: 3604 cm^{-1} , 3580 cm^{-1} , 3534 cm^{-1} , 3480 cm^{-1})范围内存在宽的吸收带和 1630 cm^{-1} 附近的弱吸收峰,归属为水分子中 O-H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,这说明前驱体中存在羟基水、结晶水和表面吸附水。前驱体在 1125 cm^{-1} 附近的强吸收峰和 993 cm^{-1} 附近的弱吸收峰,分别归属于 SO_4^{2-} 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动,在约 600 cm^{-1} 附近的一系列吸收峰和 430 cm^{-1} 弱吸收峰分别归属于 SO_4^{2-} 的不对称弯曲振动和对称弯曲振动,说明前驱体中含有 SO_4^{2-} 。位于 1507 cm^{-1} 和 1396 cm^{-1} 附近的吸收峰是 CO_3^{2-} 的不对称劈裂伸缩振动吸收峰,这是因为前驱体极易吸附空气中的 H_2O 和 CO_2 而生成了 CO_3^{2-} 所致;位于 2930 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 附近的弱吸收峰对应于 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的振动^[12],说明前驱体中存在 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基团,来源于前驱体干燥过程中残留的乙醇所致。

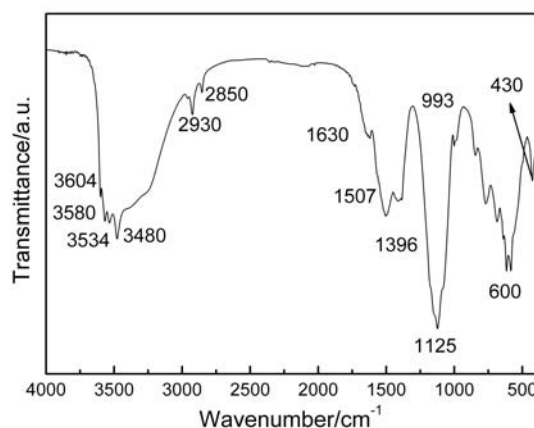


Figure 1. FT-IR absorption spectrum of the precursor
图1. 前驱体的红外吸收光谱

图2是前驱体及其在氢气气氛下不同温度煅烧产物的X射线衍射图谱。从图2a可以看出,前驱体为晶态,但在X射线衍射图谱库中未检索到与其相对应的物质,根据合成过程中 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NaOH 的摩尔比(1:4),在此认为其组成应近似为 $\text{La}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。当前驱体600 °C煅烧后(图2b),尽管其衍射峰明显宽化,但其衍射峰的位置与标准卡片(JCPD01-085-1534)

对照,证实产物为单斜晶系的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 。当前驱体 800°C 煅烧后,从图2c可以看出,其衍射峰与六方晶系的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (JCPD00-027-0263)吻合得很好,说明前驱体已经转化为单相的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 。图2d是 Tb^{3+} 掺杂的 $(\text{La}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{O}_2\text{S}$ 粉体 800°C 煅烧产物的X射线衍射图谱。从图中可以看出,其衍射峰的位置与图2c几乎没有差别,这是因为 La^{3+} 和 Tb^{3+} 的半径分别为 0.1061 nm 和 0.0923 nm ,相差很小且掺杂量相对较少, Tb^{3+} 取代 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 中 La^{3+} 位置,对晶体结构未产生明显影响。前驱体在煅烧过程中的反应如下:

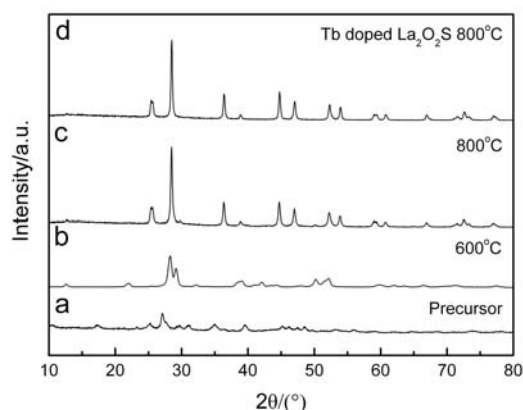
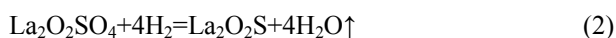


Figure 2. XRD patterns of the precursor and the calcination products at different temperature in hydrogen atmosphere

图2. 前驱体及其氢气气氛下不同温度煅烧产物的X射线衍射图谱

图3是前驱体及其在氢气气氛下 800°C 和 900°C 煅烧产物的FESEM照片。从图3a-3c可以看出,前驱体团聚较重,尺寸约 $20\text{--}30\text{ nm}$ 。当其 800°C 煅烧后,所合成的粉体呈近球形,尺寸约 $50\text{--}70\text{ nm}$,由于合成过程中生成的水蒸气有利于阻止颗粒之间的团聚,粉体分散性良好,适合用作高分辨率显示设备的荧光粉。随着煅烧温度的提高(900°C),许多近球形颗粒之间形成烧结颈,粉体呈纺锤形。

图4是前驱体及其在不同温度煅烧的 $(\text{La}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米粉体的激发和发射光谱。从图中可以看出,前驱体的激发和发射光谱几乎均呈直线,说明前驱体是不发光的,这可能与晶体结构和结晶性很差有关。前驱体在 800°C 和 900°C 煅烧后的粉体激发和发射光谱具有类似的形状,但 900°C 煅烧后的粉体光谱强度较大,这是由于煅烧温度的提高,晶体发育完善、结晶良好有关。由图4a所示, 800°C 煅烧的

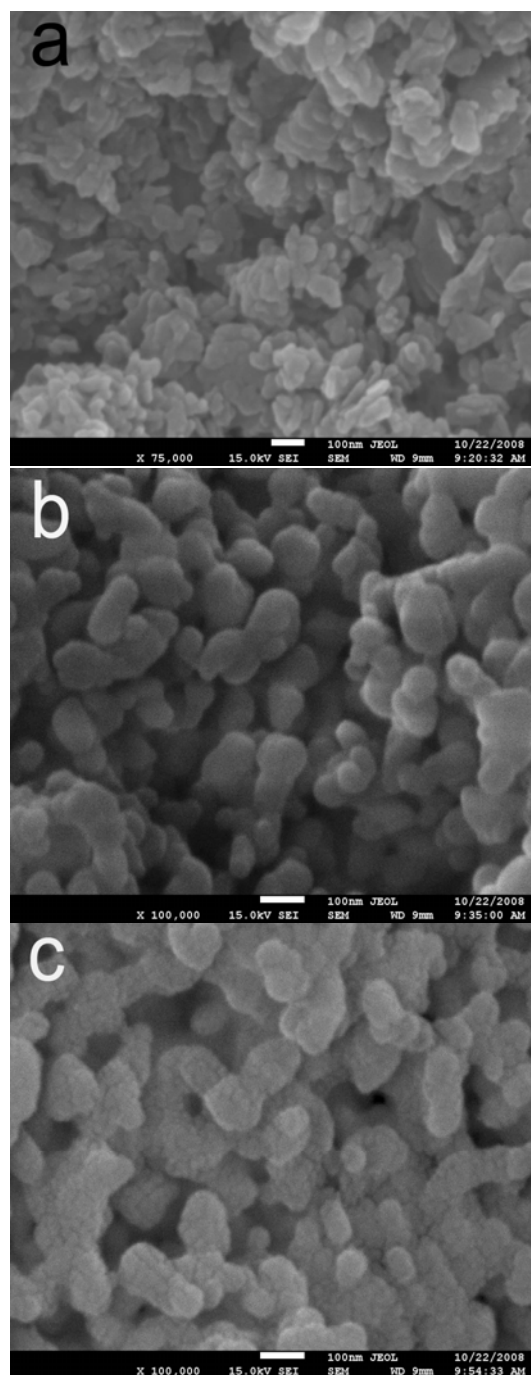


Figure 3. FESEM images of the precursor (a), its calcination products at 800°C (b) and 900°C (c) in hydrogen atmosphere

图3. 前驱体 (a) 及其在氢气气氛下 800°C (b) 和 900°C (c) 煅烧产物的场发射扫描电镜照片

$(\text{La}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米粉体的激发光谱在 $200\text{--}350\text{ nm}$ 范围内存在宽带吸收,主要由两部分组成,一部分位于 260 nm 附近的吸收带是来源于基质晶格的吸收。另

一部分属于 Tb^{3+} 的 $4f^8-4f^75d$ 的跃迁吸收, 大约位于290 nm。当煅烧温度为900 °C时, Tb^{3+} 相对于基质晶格吸收的吸收强度过弱而被掩盖, 能量传输过程主要是基质晶格通过自由电子和空穴的扩散把能量传输给 Tb^{3+} 位置而被 Tb^{3+} 俘获^[13]。在260 nm的紫外光激发下, 发射光谱由491 nm、545 nm、588 nm和621 nm等一系列宽发射峰组成, 分别归属于 Tb^{3+} 从 5D_4 到 $^7F_J(J=6-3)$ 的跃迁, 主发射峰位于545 nm, 呈现绿光发射, 归属于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁。

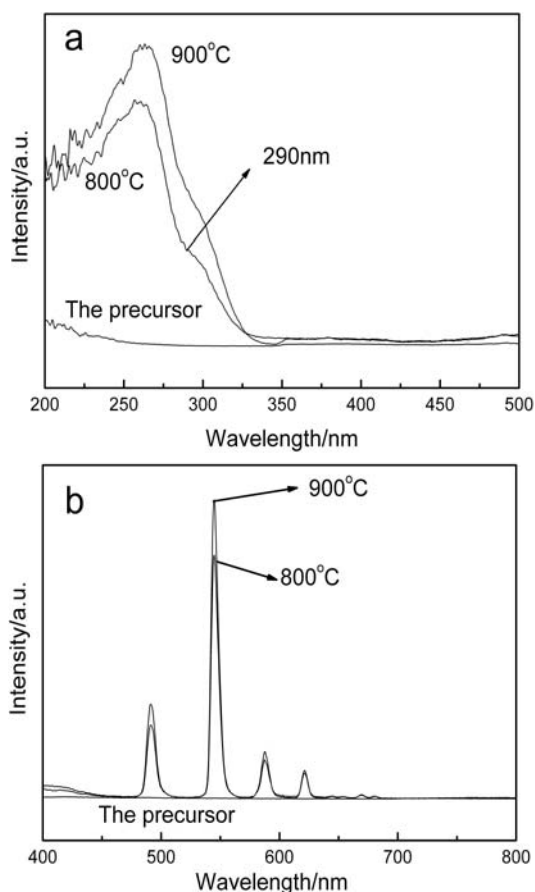


Figure 4. Excitation (a) and emission spectra (b) of the precursor and $(La_{0.98}, Tb_{0.02})_2O_2S$ nano-phosphors calcined at different temperature

图 4. 前驱体和不同温度煅烧的 $(La_{0.98}, Tb_{0.02})_2O_2S$ 纳米粉体的激发光谱(a)和发射光谱(b)

图 5 是不同温度煅烧的 $(La_{0.98}, Tb_{0.02})_2O_2S$ 纳米粉体在 260 nm 紫外光激发下的余辉衰减曲线。我们先用简单的一级 e 指数衰减函数对曲线 a 和 b 进行拟合, 发现拟合效果不好, 而用二级 e 指数衰减函数

$$I = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (3)$$

对衰减曲线 a 和 b 进行拟合, 拟合曲线与实验数据吻合得很好, 其中拟合精度 R^2 分别为 0.99993 和 0.99994, 表明不同温度煅烧的 $(La_{0.98}, Tb_{0.02})_2O_2S$ 纳米粉体均按 e 双指数形式衰减, 它的余辉衰减过程由一快过程和一慢过程组成, 可以认为快过程和慢过程分别与 $(La_{0.98}, Tb_{0.02})_2O_2S$ 纳米粉体颗粒表面附近的低结晶体环境中颗粒内部的高结晶体环境中 Tb^{3+} 衰减有关, 且曲线 a 和 b 分别满足指数衰减方程:

$$I = 41.69 + 85.44 \exp(-t/\tau_1) + 159.18 \exp(-t/\tau_2) \quad (4)$$

$$(\tau_1 = 0.73 \text{ ms}, \tau_2 = 1.59 \text{ ms})$$

$$I = 41.89 + 126.72 \exp(-t/\tau_1) + 192.86 \exp(-t/\tau_2) \quad (5)$$

$$(\tau_1 = 0.65 \text{ ms}, \tau_2 = 1.47 \text{ ms})$$

从拟合结果来看, 相对于800 °C煅烧的粉体而言, 900 °C煅烧粉体的快过程和慢过程的衰减时间均较短。这是因为尽管后者的结晶性相对较好, 然而在氢气气氛下其氧空位和硫空位数量也较多, 这些空位缺陷充当了发光过程中的猝灭中心, 使荧光寿命变短。

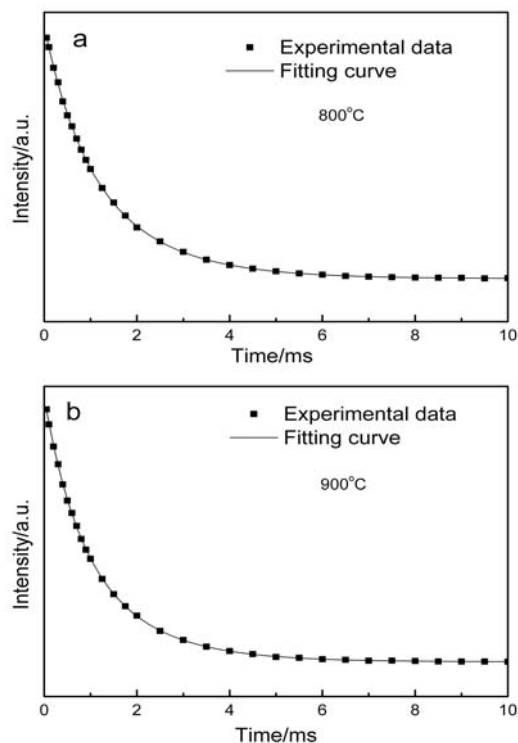


Figure 5. Decay curves of $(La_{0.98}, Tb_{0.02})_2O_2S$ nano-phosphors calcined at different temperature under 260 nm UV excitation

图 5. 不同温度煅烧的 $(La_{0.98}, Tb_{0.02})_2O_2S$ 纳米粉体在 260 nm 紫外光激发下的余辉衰减曲线

4 结论

(1) 采用 La_2O_3 、 Tb_4O_7 、 H_2SO_4 和 NaOH 为实验原料, 通过控制 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NaOH 的摩尔比合成了 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 前驱体。该前驱体在氢气气氛下 800°C 煅烧1小时可转化为近球形、尺寸约50-70 nm的 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米粉体。

(2) $(\text{La}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米粉体在260 nm的紫外光激发下呈现绿光发射, 主发射峰位于545 nm, 归属于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁, 其余辉衰减过程由一快过程和一慢过程组成, 具有 e 双指数衰减行为, 与不同结晶环境中的 Tb^{3+} 衰减有关。

References (参考文献)

- [1] R.Vali. Electronic, dynamical, and dielectric properties of lanthanum oxysulfide[J]. Computational Materials Science, 2006, 37(3): 300-305.
- [2] Kang C C, Liu R S. The Effect of Terbium Concentration on the Luminescent Properties of Yttrium Oxysulfide Phosphor for FED Application [J]. Journal of Luminescence, 2007, 122-123: 574-576.
- [3] Pires Ana Maria, Serra Osvaldo Antonio, Davolos Marian Rosaly. Yttrium oxysulfide nanosized spherical particles doped with Yb and Er or Yb and Tm: efficient materials for up-converting phosphor technology field [J]. J Alloys Compounds, 2004, 374(1-2): 181-184.
- [4] Orlovskii Yu.V., Basiev T.T., Pukhov K. K.. Oxysulfide optical ceramics doped by Nd^{3+} for one micron lasing [J]. Journal of Luminescence, 2007, 125(1-2): 201-215.
- [5] Zhigang Liu, Xudong Sun, Jingbao Lian, et al. Gelatin Template Synthesis of $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ Nano-particles [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(10): 105-108.
刘志刚, 孙旭东, 连景宝, 等. 明胶网络模板法合成 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米颗粒[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(10): 105-108.
- [6] Popovici Elisabeth-Jeanne, Muresan Laura, Hristea-Simoc Amalia et al. Synthesis and characterisation of rare earth oxysulphide phosphors. I. Studies on the preparation of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ phosphor by the flux method [J]. Optical Materials, 2004, 27(3): 559-565.
- [7] Leppert. Method for producing rare earth oxysulfide powder [P]. US:6296824 B1, 2001
- [8] Bang Jungsik, Abboudi Mostafa, Abrams Billie et al. Combustion synthesis of Eu-, Tb- and Tm-doped $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd})$ phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2004, 106(3-4): 177-185.
- [9] Jinyong Kuang, Yingliang Liu, Jingxian Zhang, et al. Solvothermal Synthesis of Nano- sphere- like $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor [J]. Chemical Journal of Chinese Universities 2005, 26(5): 822-824
邝金勇, 刘应亮, 张静娴, 等. 溶剂热合成纳米球状 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉[J]. 高等学校化学学报, 2006, 26(5): 822-824.
- [10] Takayuki Hirai, Takashi Hirano, Isao Komasaawa. Preparation of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor Fine Particles Using an Emulsion Liquid Membrane System [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 253(1): 62-69.
- [11] Chongfeng Guo, Lin Luan, Changhong Chen, Dexiu Huang, Qiang Su. Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors by a novel decomposition method [J]. Materials Letters, 2008, 62(4-5): 600-602.
- [12] Guogang Xu, Xudong Zhang, Wen He, et al. The study of surfactant application on synthesis of YAG nano-sized powders [J]. Powder Technol., 2006, 163(3): 202-205.
- [13] Alison Abreu da Silva, Marco Aurelio Cebim, Marian Rosaly Davolos. Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ phosphor [J]. Journal of Luminescence, 2008, 128(7): 1165-1168.