

NaZnLa(PO₄)₂ 中 Ce³⁺ 和 Tb³⁺ 的发光

曹金全¹, 王淑彬¹, 铁绍龙², 苏 锵^{1*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所 稀土化学与物理开放研究实验室, 吉林 长春 130022;

2. 华南师范大学 化学系, 广东 广州 510000)

摘要: 采用高温固相反应合成了 NaZnLa(PO₄)₂ 中掺杂 Ce³⁺、Tb³⁺ 的荧光体, 对其晶体结构、发光行为进行了研究, 并尝试对 NaZnLa(PO₄)₂ 中 Ce、Tb 荧光体进行调制。NaZnLa(PO₄)₂ 是 LaPO₄ 的同构物, 为单斜晶系独居石结构, 从 XRD 谱数据得到 NaZnLa(PO₄)₂ 基质的晶胞参数为 $a = 0.6823\text{nm}$, $b = 0.7045\text{nm}$, $c = 0.6497\text{nm}$, $\beta = 103.9^\circ$, $V = 0.303\text{nm}^3$, 其晶胞参数与单斜 LaPO₄ 的晶胞参数相似。在 NaZnLa(PO₄)₂ 中 Ce、Tb 荧光体中, Ce³⁺ 对 Tb³⁺ 有良好的敏化作用, 掺杂适量的 BO₃³⁻、Al³⁺、Dy³⁺, 可以增强发光亮度。

关键词: 二磷酸镧锌钠; 铈; 铽; 发光

中图分类号: TN482.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)04-0288-05

1 引 言

1974 年荷兰飞利浦公司的 Verstegen 等人^[1] 率先研制出高光效、高显色性的稀土三基色荧光粉, 用于三基色荧光灯。所采用的绿色成份是 (Ce, Tb)MgAl₁₁O₁₉(CAT), 利用 Tb³⁺ 离子的 ⁵D₄ → ⁷F_{*j*} (*j* = 6, 5, 4, 3) 跃迁发射, 该发射能量大部分集中在 535~555nm 很窄的绿色光谱内, 峰值为 545nm。目前实用的灯用绿粉除 CAT 外, 尚有 (Ce, Gd, Tb)MgB₅O₁₀(CBT)^[2] 及 (La, Ce, Tb)PO₄(LAP)^[2,3]。LAP 的发光效率高, 烧结温度较 CAT 低, 粒径适中, 光色偏黄, 色坐标 *x* 值大, 制灯配粉时有利于节省贵重的 Y₂O₃; Eu 红粉。

单斜相的二磷酸盐 ABLa(PO₄)₂ (*A* = 碱金属, *B* = 碱土金属或锌) 与单斜 LaPO₄ 同构, 它们的晶格并无显著差别, 区别仅在于 ABLa(PO₄)₂ 的 A⁺ 和 B²⁺ 离子取代了 (LaPO₄)₂ 中的一个 La³⁺ 离子。ABLa(PO₄)₂ 中的 KMgLa(PO₄)₂ 同 LaPO₄ 一样为 Ce³⁺、Tb³⁺、Eu³⁺ 发光的良好基质^[4]。本文制备的 NaZnLa(PO₄)₂ 也是 Ce³⁺、Tb³⁺ 发光的优良基质, 荧光体合成温度比 LAP 还低 200℃~300℃ (LAP 的合成温度至少需 1100℃~1200℃), 用碳粉还原, 制备方便, 原料价廉易得, 镧和铈等稀土用量较少 (与 LAP 相比, 稀土为 Na、Zn 所替代), 成本相对较低, 如能调制

出性能与 LAP 相媲美的灯用绿粉, 这对于降低稀土三基色灯用绿粉的价格, 普及推广稀土节能灯的使用具有较大的意义。本文合成了 NaZnLa(PO₄)₂: Ce、Tb 荧光体, 对其晶体结构、发光特性进行了测试表征, 并尝试对荧光体进行调制。

2 实验部分

2.1 样品合成

所用样品通过高温固相反应合成而得。起始原料: Na₂CO₃, ZnO, Al₂O₃, La₂O₃, CeO₂, Tb₄O₇, Dy₂O₃, (NH₄)₂HPO₄, B₂O₃, NH₄Cl 等, 除稀土为 99.9% 以上外, 其余均为分析纯。合成分两步: 按化学计量比准确称量原料, 在玛瑙研钵中研细混匀, 装入磁坩锅中, 于马弗炉内 400℃ 预烧 6h 以上; 取出重新研磨后装入刚玉坩锅中, 再置于盛有活性炭粉或光谱纯碳棒的大坩锅内, 加盖, 箱式炉内 800℃~900℃ 反应约 10 小时, 停炉冷却后取出, 破碎研细即得白色的多晶粉末样品。

2.2 测试

1. X-ray 衍射实验用 Rigaku X-Ray Diffractometer (D/max-II B) 测得, 辐射源为 CuKα1 线 ($\lambda = 0.154056\text{nm}$)。

2. 红外光谱用 BIO-RAD 傅立叶红外光谱仪测得, KBr 压片。

3. 荧光光谱用 Spex Fluorolog-2T2 测得, 激

收稿日期: 2000-03-22; 弧修订日期: 2000-07-20

基金项目: 国家重点基础研究基金(973 计划, No. G1998061312); 国家自然科学基金资助课题(No. 29771029)

作者简介: 曹金全(1971-), 男, 福建人, 97 级无机化学专业稀土固体化学方向硕士研究生。

*: 通讯联系人

发源为 450W Xe 灯。相对发光亮度是以商用 CAT 绿粉作标准(定为 100), 相同条件($\lambda_{\text{ex}} = 253.7\text{nm}$)下, 从 450~650nm 的发射峰积分面积相比较而得。

3 结果与讨论

3.1 XRD 谱

$\text{NaZnLa}(\text{PO}_4)_2$ 的 XRD 数据(见表 1)与 LaPO_4

表 1 $\text{NaZnLa}(\text{PO}_4)_2$ 的 XRD 数据

Table 1 XRD data of $\text{NaZnLa}(\text{PO}_4)_2$.

d_{exp}/nm	h	k	l	I/I_0	d_{cal}/nm	d_{exp}/nm	h	k	l	I/I_0	d_{cal}/nm
0.5193	1	0	-1	11	0.5240	0.2203	0	3	1	25	0.2201
0.4812	1	1	0	8	0.4825	0.2152	3	1	-1	34	0.2152
0.4691	0	1	1	23	0.4698	0.2111	3	1	0	7	0.2106
0.4179	1	1	-1	38	0.4205	0.2090	1	2	2	4	0.2099
0.4110	1	0	1	14	0.4099	0.2028	1	3	1	4	0.2038
0.4047*	1	0	1	30	0.4099	0.1981	3	1	-2	33	0.1974
0.3556	1	1	1	17	0.3544	0.1952	3	0	1	7	0.1943
0.3520	0	2	0	20	0.3523	0.1923	2	1	-3	4	0.1929
0.3311	2	0	0	66	0.3311	0.1908	2	3	-1	15	0.1908
0.3153	0	0	2	6	0.3153	0.1884	1	3	-2	33	0.1884
0.3110	1	2	0	100	0.3110	0.1871	3	2	0	9	0.1871
0.2997	2	1	0	20	0.2997	0.1837	1	2	-3	3	0.1841
0.2970	2	1	-1	34	0.2969	0.1809	0	2	3	12	0.1805
0.2878	0	1	2	87	0.2878	0.1771	2	2	2	21	0.1772
0.2604	2	0	-2	23	0.2620	0.1753	2	3	-2	25	0.1749
0.2506	2	1	1	17	0.2503	0.1739	2	2	-3	10	0.1744
0.2461	2	1	-2	10	0.2456	0.1704	1	4	0	10	0.1702
0.2442	1	1	2	19	0.2449	0.1658	4	1	-1	5	0.1658
0.2417	2	2	0	8	0.2413	0.1631	-3	3	1	7	0.1633
0.2393	2	2	-1	6	0.2398	0.1616	4	1	0	5	0.1612
0.2348	0	2	2	4	0.2349	0.1580	1	1	-4	5	0.1582

* 可能为杂相的衍射线

的红外光谱。如表 2 所示, 单斜相的 LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Tb}$) 的 PO_4 基团点称性为 C_s , 通常在 ν_3 区间出现 5 个或 6 个振动峰, 在 ν_4 区间则有 4 个。从表中可看出, 样品的 IR 谱与单斜相 LaPO_4 相似, 证明样品的结构同样为单斜相, PO_4 基团的点称性也为 C_s , 不过振动峰位却比单斜相 LaPO_4 向高波数方向移动, 可能是 Na^+ 、 Zn^{2+} 离子对 PO_4^{3-} 基团的极化作用所致。从表中还可以看出, 单斜相 LaPO_4 和荧光体的 IR 谱相似性表明 Na 、 Zn 对稀土格位的取代, 以及 La^{3+} 离子和 RE^{3+} 离子之间的取代是能够发生的。

(JCPDS No. 12-285) 基本相同, 为单斜晶系独居石结构。由此计算得到的晶胞参数为 $a = 0.6823\text{nm}$, $b = 0.7045\text{nm}$, $c = 0.6497\text{nm}$, $\beta = 103.9^\circ$, $V = 0.3031\text{nm}^3$ 。与单斜相 LaPO_4 的晶胞参数($a = 0.6825\text{nm}$, $b = 0.7057\text{nm}$, $c = 0.6482\text{nm}$, $\beta = 103.21^\circ$, $V = 0.3031\text{nm}^3$, $Z = 4$, 空间群 $P2_1/n$)^[5] 很相近。

3.2 IR 谱

Hezel 和 Ross^[6] 曾详细研究过稀土正磷酸盐

表 2 单斜相 LaPO_4 和 $\text{NaZnLa}_{0.78}\text{Ce}_{0.10}\text{Tb}_{0.12}(\text{PO}_4)_2$ 的红外光谱数据

Table 2 IR data of monoclinic LaPO_4 and $\text{NaZnLa}_{0.78}\text{Ce}_{0.10}\text{Tb}_{0.12}(\text{PO}_4)_2$.

	LaPO_4		$\text{NaZnLa}_{0.78}\text{Ce}_{0.10}\text{Tb}_{0.12}(\text{PO}_4)_2$			
	C_s		C_s			
PO_4 local site symmetry	C_s		C_s			
ν_3/cm^{-1}	1087	1075 sh	1093			
	1053 sh	1025	1049			
	1010	980	996			
ν_1/cm^{-1}	946		954			
ν_4/cm^{-1}	621	575 559	532	624	578 565	538
ν_2/cm^{-1}	487 vw		/			

3.3 荧光光谱

荧光体的发光行为与 LAP 相似。图 1, 2, 3 分别是荧光体 $\text{NaZnLa}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{NaZnLa}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{NaZnLa}_{0.78}\text{Ce}_{0.10}\text{Tb}_{0.12}(\text{PO}_4)_2$ 的荧光光谱图, 图 4 是荧光体 $\text{NaZnLa}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}(\text{PO}_4)_2$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 286\text{nm}$) 和 $\text{NaZnLa}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}(\text{PO}_4)_2$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 544\text{nm}$) 的光谱重叠图。

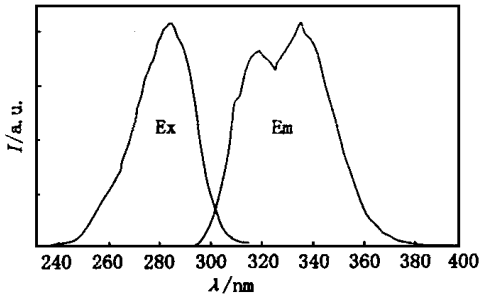


图 1 $\text{NaZnLa}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}(\text{PO}_4)_2$ 中 Ce^{3+} 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 339\text{nm}$) 和发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 286\text{nm}$)

Fig. 1 Excitation spectrum ($\lambda_{\text{em}} = 339\text{nm}$) and emission spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 286\text{nm}$) of Ce^{3+} in $\text{NaZnLa}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}(\text{PO}_4)_2$.

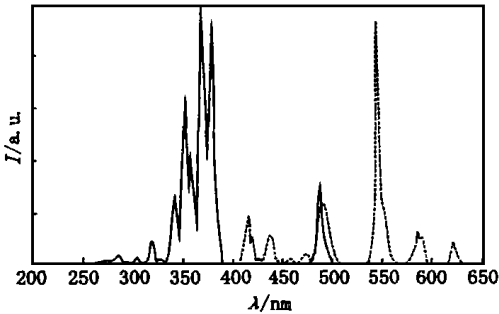


图 2 $\text{NaZnLa}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}(\text{PO}_4)_2$ 中 Tb^{3+} 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 544\text{nm}$) 和发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 372\text{nm}$)

Fig. 2 Excitation spectrum ($\lambda_{\text{em}} = 544\text{nm}$) and emission spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 372\text{nm}$) of Tb^{3+} in $\text{NaZnLa}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}(\text{PO}_4)_2$.

图 1 表明, Ce^{3+} 离子的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 339\text{nm}$) 为一宽峰, 最大峰值位于 286nm , 系由 Ce^{3+} 离子的 $4f-5d$ 跃迁产生; Ce^{3+} 离子的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 286\text{nm}$) 呈典型的双峰特征, 系由 Ce^{3+} 离子的 $5d \rightarrow {}^2F_j$ ($j = 7/2$ 和 $5/2$) 跃迁产生, 双峰位于 318nm 和 339nm , 这意味着 Ce^{3+} 离子的两个 2F_j 的能级间隙为 1948cm^{-1} , 这与大多数含 Ce^{3+} 发光体中 2F_j 能隙值 2000cm^{-1} 相近^[7], 从 Ce^{3+} 离子的发射光谱还可看出, 由于在 $\text{NaZnLa}(\text{PO}_4)_2$ 基质中 $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$ 光谱重叠大的缘故, Ce^{3+} 离子的

短波发射区自吸收严重, 长波发射相对强度大, 从而增大 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 的光谱重叠, 这将有助于 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 的能量传递和降低荧光体的铽用量。

图 2 表明, Tb^{3+} 离子的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 544\text{nm}$) 由一系列的较弱的锐峰所构成, 系由 Tb^{3+} 离子的 $f-f$ 跃迁所产生, 最大峰值位于 372nm ; Tb^{3+} 离子的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 372\text{nm}$) 主要是 Tb^{3+} 离子的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$) 跃迁发射, 该发射能量大部分集中在 $535 \sim 555\text{nm}$ 很窄的绿色光谱内, 峰值为 544nm , 系 Tb^{3+} 离子的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 跃迁所产生, 当 Tb^{3+} 浓度低时也有来源于 Tb^{3+} 离子的 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$) 蓝色发射, 当 Tb^{3+} 浓度高时由于 Tb^{3+} 之间的交叉弛豫增大, 5D_3 发射发生猝灭。

图 3 表明, 荧光体的激发光谱主要是 Ce^{3+} 在 $250 \sim 320\text{nm}$ 范围内很强的 $4f-5d$ 吸收带, 在 $320 \sim 400\text{nm}$ 范围内尚有较弱的 Tb^{3+} 的 $f-f$ 吸收带; 发射光谱与图 2 不同, 绝大部分是 Tb^{3+} 离子的 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ 跃迁绿色发射, 此外在 $300 \sim 400\text{nm}$ 之间尚有极弱的来源于 Ce^{3+} 离子的长波紫外发射。

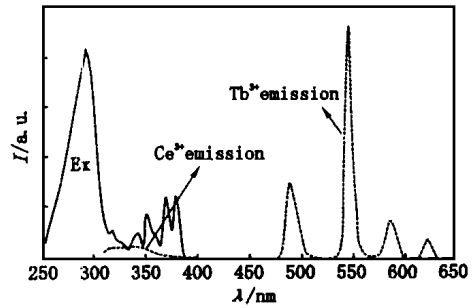


图 3 $\text{NaZnLa}_{0.78}\text{Ce}_{0.10}\text{Tb}_{0.12}(\text{PO}_4)_2$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 544\text{nm}$) 和发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 292\text{nm}$)

Fig. 3 Excitation spectrum ($\lambda_{\text{em}} = 544\text{nm}$) and emission spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 292\text{nm}$) of $\text{NaZnLa}_{0.78}\text{Ce}_{0.10}\text{Tb}_{0.12}(\text{PO}_4)_2$.

由图 4 可知, Ce^{3+} 的发射带与 Tb^{3+} 的 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_2, {}^5D_1, {}^5H_7$ 吸收带有很好的重叠, 可以利用电偶极-偶极相互作用机制的 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量迁移途径, Ce^{3+} 大大敏化了 Tb^{3+} 的绿色发光。与 CAT 相比, $\text{NaZn}(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})(\text{PO}_4)_2$ 的发射光谱中, $> 600\text{nm}$ 成份强度相对较大, 光色偏黄, 这一点也与 LAP 相似。

3.4 荧光体的调制

在对 LAP 的调制时, 掺入少量 BO_3^{3-} 部分取代 PO_4^{3-} 格位, 能起到增大对 253.7nm 汞线的吸收作用, BO_3^{3-} 的还原性可稳定 Ce^{3+} , 从而提高荧

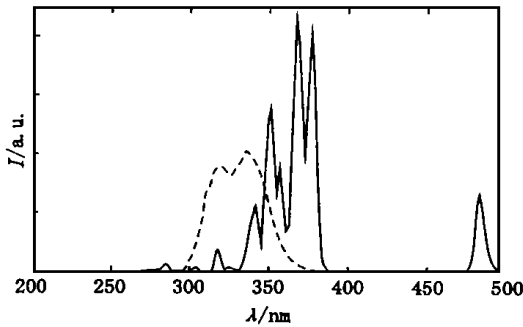


图 4 归一化的 Ce³⁺ 发射光谱 (NaZnLa_{0.98}Ce_{0.02}(PO₄)₂, λ_{ex} = 253.7nm) 和 Tb³⁺ 激发光谱 (NaZnLa_{0.98}Tb_{0.02}(PO₄)₂, λ_{em} = 544nm) 重叠图

Fig. 4 Normalized overlapping spectra between Ce³⁺ emission (NaZnLa_{0.98}Ce_{0.02}(PO₄)₂, λ_{ex} = 253.7nm) and Tb³⁺ excitation (NaZnLa_{0.98}Tb_{0.02}(PO₄)₂, λ_{em} = 544nm).

光体的热稳定性, 改善光衰、温度猝灭性能, 并可增强发光亮度^[8]。据此, 我们在调制荧光体时, 也加入 B₂O₃, 以引进少量 BO₃³⁻ 部分取代 PO₄³⁻ 格位, 结果如下所示, 发现适当的掺入量 (~0.12mol per formula) 能增强荧光体的发光亮度, 效果明显。

NaZnLa_{0.32}Ce_{0.60}Tb_{0.08}(PO₄)_{2-x}(BO₃)_x 体系

x	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14
I _{相对}	63	67	68	81	83	85	92	75

注意到 Dy 与 Tb 是相邻的镧系元素, Dy³⁺ 的特征发射 (~475nm, ~575nm) 位于 Tb³⁺ 的特征发射(544nm) 的两侧, Ce³⁺ 可以同时敏化 Dy³⁺、Tb³⁺ 的发光; 在 Y₂O₂S、LaOBr、La₂O₃•0.95P₂O₅•0.10SiO₂ 等基质中, Dy³⁺ 还可敏化 Tb³⁺ 的⁵D₄绿色发射^[9,10,11], 因此掺入适量的 Dy³⁺ 有可能增强荧光体的发光亮度。实验结果如下所示, 表明只有掺入极少量的 Dy³⁺ (0.001mol per formula) 才微有效果, 稍微增大掺入量即反而降低发光强度。

NaZnLa_{0.32-x}Dy_xCe_{0.60}Tb_{0.08}(PO₄)₂ 体系

x	0	0.0005	0.001	0.002	0.004	0.006
I _{相对}	63	67	73	71	63	62

Al³⁺ 与 La³⁺ 相比, 离子半径要小得多, 利用差异取代, 掺入适量 Al³⁺, 可以使样品发光亮度有所提高, 实验发现掺入量以 < 0.06mol per formula 为宜。

NaZnLa_{0.38-x}Al_xCe_{0.50}Tb_{0.12}(PO₄)₂ 体系

x	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
I _{相对}	70	76	88	80	78	76

Ce³⁺ 的浓度效应: 如下所示, 在 NaZnLa_{0.88-x}Ce_xTb_{0.12}(PO₄)₂ 体系中, 随着 Ce³⁺ 离子浓度的增加, Tb³⁺ 离子的发光亮度逐渐增强, 适宜浓度为 x = 0.2~ 0.4。

NaZnLa_{0.78-x}Ce_xTb_{0.12}(PO₄)₂ 体系

x	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
I _{相对}	84	90	86	70	67

Tb³⁺ 的浓度效应: 如下所示, 在 NaZnLa_{0.40-x}Ce_{0.60}Tb_x(PO₄)₂ 体系中, 随着 Tb³⁺ 离子浓度的增加, Tb³⁺ 离子的发光亮度逐渐增大, 适宜浓度为 x = 0.08~ 0.16。

NaZnLa_{0.40-x}Ce_{0.60}Tb_x(PO₄)₂ 体系

x	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20
I _{相对}	50	58	62	65	67	66	61	54	45

据上可知, 荧光体 NaZnLa_{1-x-y-w}Ce_yTb_{x=0.08~0.16}Al_{w=0.04}Dy_{0.001}(PO₄)_{2-z}(BO₃)_{z=0.12} 为较佳组分。由此合成的荧光体 NaZnLa_{0.539}Ce_{0.3}Tb_{0.12}Al_{0.04}Dy_{0.001}(PO₄)_{1.88}(BO₃)_{0.12}, 其发光亮度相当于商用 CAT 的 95%, 铽用量却低得多, 故可能应用于三基色荧光粉或其它的特别用途。

4 结 论

我们对 NaZnLa(PO₄)₂ 基质及掺杂 Ce³⁺、Tb³⁺、Ce³⁺-Tb³⁺ 的荧光体的晶体结构、发光行为进行了研究, 并尝试对 NaZnLa(PO₄)₂: Ce, Tb 荧光体进行调制。证实了 NaZnLa(PO₄)₂ 与 LaPO₄ 同构, 均属单斜晶系独居石结构。NaZnLa(PO₄)₂ 中的 Ce³⁺、Tb³⁺、Ce³⁺-Tb³⁺ 的发光行为与 LaPO₄ 中相似, 在 300~ 400nm 范围内, Ce³⁺ 离子的发光光谱呈典型的双峰结构(峰值分别位于 318 and 339nm), 与 Tb³⁺ 离子的 4f-4f 跃迁吸收带有相当的重叠, Ce³⁺ 离子可以很好地敏化 Tb³⁺ 离子的绿色发光。在 NaZnLa_{1-x-y}Ce_xTb_y(PO₄)₂ 中, Tb³⁺ 发光的适宜浓度为 x = 0.2~ 0.4, y = 0.08~ 0.16。掺杂适量的 BO₃³⁻, Dy³⁺, Al³⁺ 可以提高荧光体的 Tb³⁺ 绿色发光亮度。较好的结果是获得了发光亮度相当于 CAT 95% 的荧光体 NaZnLa_{0.539}Ce_{0.3}Tb_{0.12}Al_{0.04}Dy_{0.001}(PO₄)_{1.88}(BO₃)_{0.12}。

参 考 文 献:

- [1] Verstegen J M P J, Radielovic D, Vrenken L E. A new generation of "DELUX" fluorescent lamps, an efficiency of 80 lumens/W or more with a color rendering index of approximately 85 [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1974, **121**: 1627-1631.
- [2] Smets B M J. Phosphors based on rare-earth, a new era in fluorescent lighting [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1987, **16**: 283-299.
- [3] Nichia Denshi Kagaku K K. Jpn. KoKai Tokyo Koho, JP82, 1982, 23674.
- [4] Tie Shaolong, Su Qiang, Yu Yaqin. Optical and structural investigation of $\text{KMgLa}(\text{PO}_4)_2$ phosphate doped with europium [J]. *J. Solid State Chem.*, 1995, **114**: 282-285.
- [5] Mullica D F, et al. Ninefold coordination in LaPO_4 : pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron [J]. *Inorg. Chim. Acta.*, 1984, **95**: 231-236.
- [6] Hezel A, Ross S D. Forbidden transition in the infra-red spectra of tetrahedral anions- III. Spectra-structure correlations in perchlorates, sulfates and phosphates of the formula MXO_4 [J]. *Spectrochimica Acta.*, 1966, **22**: 1949-1961.
- [7] Blasse G, Brill A. Investigation of some Ce^{3+} activated phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**: 5139-5145.
- [8] Wang Xiangjun, Lou Shuyun, Xiong Guangnan. The effect of BO_3^{3-} anions in $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4 \cdot \text{BO}_3$; Tb, The First National Symposium on Application and Development of Phosphors Based on Rare-Earth for Luminescent Lamps, Yuelong Non-ferrous Metal Co. Ltd & Materials Institute in Fudan University, 1993: 62-65 (in Chinese).
- [9] Liu Xingren, Shen Wufu, Ma Long. Energy transfer between Tb^{3+} and Dy^{3+} in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ [J]. *Luminescence and Display*, 1981, (1): 31-38 (in Chinese).
- [10] Liu Xingren, Li Yongji, Shen Wufu, Xu Xurong. CRT luminescent character of Tb^{3+} , Dy^{3+} co-activated LaOBr [J]. *Chin. Rare Earth Soc.*, 1989, **7**(3): 76-78 (in Chinese).
- [11] Huang Zhupo, Guo Fengyu, Ma Guoling. Dy^{3+} sensitized luminescence of Tb^{3+} in lanthanum silicophosphates [J]. *Peking Daxue Xue Bao (Ziran Kexue Ban)*, 1989, **25**(4): 421-426 (in Chinese).

Luminescence of Ce^{3+} and Tb^{3+} in $\text{NaZnLa}(\text{PO}_4)_2$ CAO Jinqun¹, WANG Shubin¹, TIE Shaolong², SU Qiang¹

(1. Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510000, China)

Abstract: Crystal structure and Ce^{3+} , Tb^{3+} -doped luminescence of $\text{NaZnLa}(\text{PO}_4)_2$ prepared through conventional high-temperature solid state reaction were investigated. The cell parameters calculated from the powder X-ray diffraction pattern of $\text{NaZnLa}(\text{PO}_4)_2$ are $a = 0.6823\text{nm}$, $b = 0.7045\text{nm}$, $c = 0.6497\text{nm}$, $\beta = 103.9^\circ$, $V = 0.303\text{nm}^3$. Its cell constants and unit-cell volume are comparable to those of monoclinic LaPO_4 with monazite-type. The fact that $\text{NaZnLa}(\text{PO}_4)_2$ is isostructure with LaPO_4 is also identified by IR. The IR spectrum of $\text{NaZnLa}_{0.78}\text{Ce}_{0.1}\text{Tb}_{0.12}(\text{PO}_4)_2$ (see table 2) are similar to that of LaPO_4 and the local site symmetry of PO_4 also belongs to Cs. The luminescence of Ce^{3+} , Tb^{3+} -doped $\text{NaZnLa}(\text{PO}_4)_2$ showed that the Ce^{3+} ion has a strong f-d absorption band around 250~320nm and its $^5\text{d} \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 7/2, 5/2$) emission band overlaps with Tb^{3+} 4f4f excitation spectrum. Thus green emission of Tb^{3+} can be efficiently sensitized by Ce^{3+} . The optimum concentrations of Ce^{3+} and Tb^{3+} in $\text{NaZnLa}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y(\text{PO}_4)_2$ were $x = 0.2 \sim 0.4$ and $y = 0.08 \sim 0.16$, respectively. The green emission of Tb^{3+} can also be enhanced by co-doping with appropriate amount of BO_3^{3-} (~ 0.12 mole/formula), Al^{3+} (~ 0.04 mole/formula), and Dy^{3+} (~ 0.001 mole/formula). Comparing with LaPO_4 , the synthesis temperature of $\text{NaZnLa}_{1-x-y-z-w}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{Dy}_z\text{Al}_w(\text{PO}_4)_{2-v}(\text{BO}_3)_v$ is lower and the consumption of rare earth used for synthesis is less because part of rare earth is substituted by Na and Zn.

Key words: $\text{NaZnLa}(\text{PO}_4)_2$; cerium; terbium; luminescence