

(Y, Gd)VO₄:Eu³⁺的紫外-真空紫外发光特性

王 斌 王育华* 左银燕

(兰州大学物理科学与技术学院材料科学系, 兰州 730000)

摘要: 用高温固相法合成了 Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu³⁺ (0 ≤ x ≤ 1) 系列单相样品并研究了其发光特性。在 254 nm 激发下, 观察到最大强度位于 619 nm 的红色发射峰且其强度在 Y/Gd=0.4/0.6 时达到最大。在 147 nm 激发下的发射峰与紫外下的一致, 发射强度也是在 Y/Gd=0.4/0.6 时达到最大, 大约是商用(Y, Gd)BO₃:Eu³⁺荧光体的 65%。619 nm 监控下的真空紫外激发光谱由峰值位于 158 nm, 204 nm, 247 nm 以及 300 nm 的系列激发带组成, 归属于钒酸根的基质吸收以及 Gd³⁺、Y³⁺和 Eu³⁺的电荷迁移带吸收。相对(Y, Gd)BO₃:Eu³⁺中 Eu³⁺占据中心对称格位, (Y, Gd)VO₄:Eu³⁺中 Eu³⁺占据非中心对称格位, 其真空紫外下光谱色纯度更好。色坐标分别为 (0.632, 0.355), (0.672, 0.328)。

关键词: UV/VUV; (Y, Gd)VO₄:Eu³⁺; phosphors

中图分类号: O614.32; O614.33; O614.51; O482.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0813-04

Luminescence Characteristics of (Y, Gd)VO₄:Eu³⁺ under UV-VUV Excitation

WANG Bin WANG Yu-Hua* ZUO Yin-Yan

(Department of Material Science, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract: Series of single-phase Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu³⁺ (0 ≤ x ≤ 1) phosphors were synthesized by solid state reaction and their photo-luminescent properties under UV and VUV excitation were investigated. In emission spectra, the intense pure red emission at about 619 nm was observed both under 254 nm and 147 nm excitation and reached its optimal intensity when the ratio of Y/Gd was 0.4/0.6. The luminescent intensity of Y_{0.4}Gd_{0.6}VO₄:Eu³⁺ was about 65% compared with that of commercial available (Y, Gd)BO₃:Eu³⁺ under 147 nm excitation. The VUV excitation spectrum of Y_{0.4}Gd_{0.6}VO₄:Eu³⁺ monitored at 619 nm mainly consists of four band at the peaks of 158 nm, 204 nm, 247 nm and 300 nm, which are attributed to the host absorption and the charge transfer bands of Y³⁺, Gd³⁺, Eu³⁺ absorption. While (Y, Gd)BO₃:Eu³⁺ has centrosymmetric sites for the Eu³⁺ ions, the Eu³⁺ ions in (Y, Gd)VO₄:Eu³⁺ occupies the non-centrosymmetric sites. Thus, the (Y, Gd)VO₄:Eu³⁺ shows better color purity under VUV excitation. Their color coordinates were (0.632, 0.355), (0.672, 0.328), respectively.

Key words: UV/VUV; (Y, Gd)VO₄:Eu³⁺; phosphors

0 引 言

1964~1966 年, Levine 和 Palilla^[1]研制出一种新型红色发光材料——钨激活的钒酸钇 (YVO₄:Eu³⁺),

用其代替非稀土红色荧光粉后亮度提高了 40%。目前, 以钒酸盐为基质的发光材料已广泛应用在高压汞灯、场致发射显示屏和彩色电视等中, 其在真空紫外激发下有稳定的发光效率, 是一类很有潜力的发

收稿日期: 2005-10-24。收修改稿日期: 2006-02-13。

国家自然科学基金(No.50272026); 国家科技部 863 计划(No.2003AA324020); 甘肃省自然科学基金(No.ZS031-A25-033-C)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wyh@lzu.edu.cn

第一作者: 王 斌, 男, 25 岁, 在读硕士研究生; 研究方向: VUV 发光材料。

光材料。

以 LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Y}$) 为基质发光材料的研究主要集中在紫外区, 系统研究其紫外及真空紫外发光特性的报道很少^[2-5]。Gd³⁺ 由于 4f 层半充满, 具有非常稳定的 $^8S_{7/2}$ 基态, 激发能级较高 (32 000 cm^{-1}), 可以有效地增强真空紫外激发强度^[6]。为了深入了解钒酸盐基质中激活离子的高能激发态, 电荷迁移带以及基质吸收等问题, 本工作合成了 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$) 系列样品, 系统研究了紫外光 (254 nm) 和真空紫外光 (147 nm) 激发下样品的发光特性, 对其真空紫外激发光谱进行了详细的归属, 同时将优化的样品与商用红色荧光体 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 在真空紫外激发下的发光强度、色坐标进行对比, 以探讨其作为无汞荧光灯、等离子平板显示屏 (PDP) 等用荧光体的可能性。

1 实验部分

1.1 样品的合成

以 Y_2O_3 (99.99%), Gd_2O_3 (99.99%), Eu_2O_3 (99.99%) 和 V_2O_5 (95%) 为初始原料, 用高温固相法在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、保温 4 h 条件下制备了系列 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$ ($0 \leq x \leq 1$) 样品。根据文献^[2]本研究中取 Eu^{3+} 的含量为 5%。

1.2 样品的测试

采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪测定了样品的物相, 其中 $\text{Cu K}\alpha$ 谱线为 0.154 056 nm。样品的激发和发射光谱用 FLS920T 型光谱仪和 Vm504 真空紫外单色仪测试, 狭缝宽度 1 nm, 扫描速度 240 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 并用水杨酸钠对其激发光谱做校正。样品所有的测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相分析

酸盐有 2 种晶体结构, 分别是四方 (ZrSiO_4) 结构以及单斜 (CePO_4) 结构。图 1 是 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$ ($0 \leq x \leq 1$) 系列样品的 X 射线衍射图。结果表明所得样品为四方晶系, 其晶面指数与 JCPDF 标准卡片 (720861) 基本一致, 表明获得的是很好的单相。晶胞参数 a 值和 c 值的变化关系 (图 2) 表明, 随着 Gd³⁺ 掺杂浓度的增加, 晶胞参数 a 值和 c 值在误差范围内呈现整体增大的趋势。这是由于 Gd³⁺ 半径 (93.8 pm) 比 Y³⁺ 半径 (90.0 pm) 略大^[7], Gd³⁺ 掺入后取代部分 Y³⁺ 进入晶格使得晶胞参数 a 、 c 值呈逐渐增大的趋势。

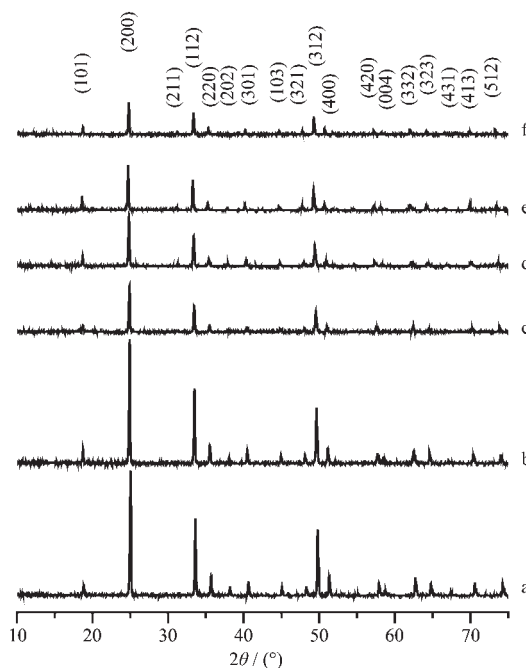


图 1 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)

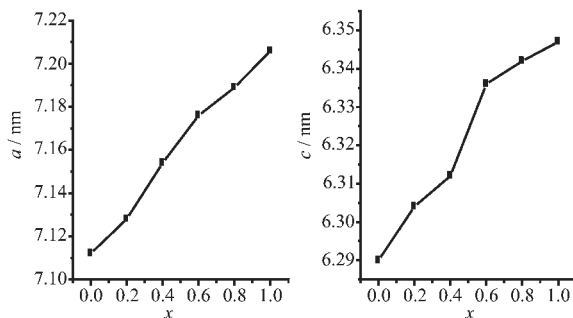


图 2 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$) 的晶胞参数 a 、 c 随 Gd³⁺ 含量 x 的变化关系

Fig.2 Content dependence of unit cell parameters a and c of $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$)

2.2 (Y, Gd)VO₄:Eu³⁺ 的紫外发光特性

图 3 是系列样品在紫外 (UV) 区的激发光谱。由图可见, 在 200~350 nm 之间存在宽的激发带, 其由峰值位于 254 nm 和 290 nm 的 2 个激发带组成, 归属于 Eu^{3+} 的电荷迁移带 (CTS) 吸收以及 O^{2-} 配体到 V^{5+} 的电荷迁移跃迁吸收^[8], 同时在 280 nm 附近有可能存在 Gd³⁺ 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_5$ 跃迁吸收, 350 nm 之后有一些小峰, 属于 Eu^{3+} 的特征激发。

UV 激发下 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$ ($0 \leq x \leq 1$) 的发射光谱基本一致, 图 4 给出了在 254 nm 激发下 $x=0.6$ 样品

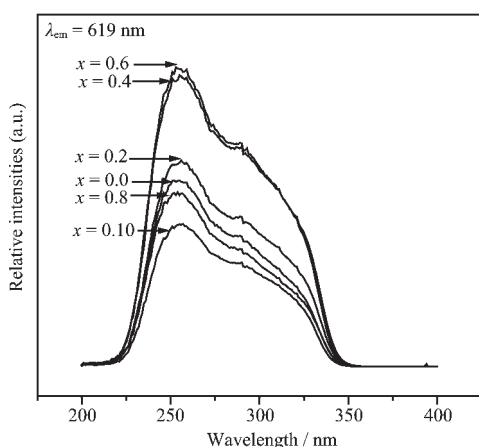


图3 Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu³⁺(0≤x≤1)的激发光谱
Fig.3 Excitation spectra of Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu³⁺(0≤x≤1)

的发射光谱。由图可知发射光谱峰值分别是位于 595 nm、619 nm、650 nm、699 nm 和 704 nm Eu³⁺的特征发射。分别归属于 Eu³⁺的 ⁵D₀ → ⁷F_J(J=1,2,3,4) 跃迁发光,其中 619 nm 处发光最强。

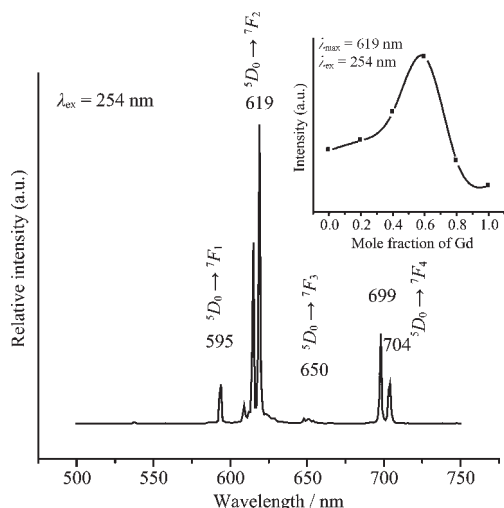


图4 Y_{0.4}Gd_{0.6}VO₄:Eu³⁺的发射光谱(插图为系列 Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu³⁺(0≤x≤1)样品发光强度与 Gd³⁺含量关系曲线)

Fig.4 Emission spectrum of Y_{0.4}Gd_{0.6}VO₄:Eu³⁺, The inset shows the relative emission intensity of Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu³⁺(0≤x≤1) versus Gd³⁺ content

图4右上角插图是 254 nm 激发下 Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu³⁺(0≤x≤1)发射光谱中主峰的发光强度与 Gd³⁺含量关系曲线。由插图可知,随着 Gd³⁺浓度的增加,Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu³⁺的发光强度逐渐上升,掺杂量达到 x=0.6 时,发光最强,之后随 Gd³⁺掺杂浓度的增加发光强度逐渐衰减。这是因为随着 Gd³⁺掺杂浓度的增加,Gd³⁺离子对 UV 的吸收增强,同时 Gd³⁺与 VO₄³⁻、Gd³⁺

与 Eu³⁺之间均存在着有效的能量传递,使得发光增强^[9];但是 Gd³⁺、Y³⁺和 Eu³⁺之间有一个最佳的比例关系,随 Gd³⁺掺杂浓度的继续增加,破坏了 3 种离子间的最佳比例,使得发光强度逐渐下降。

2.3 (Y,Gd)VO₄:Eu³⁺的真空紫外发光特性

图5是 Y_{0.4}Gd_{0.6}VO₄:Eu³⁺在 147 nm 下的激发光谱。由图5可见在 100~300 nm 之间存在宽而强的激发带,其由 4 个峰值分别为 158 nm、204 nm、247 nm 以及 300 nm 的激发带组成。曾小青等在研究 YP_{1-x}V_xO₄:Eu³⁺的真空紫外光谱时,观察到 YVO₄:Eu³⁺与 YPO₄:Eu³⁺具有相近的基质吸收带,均位于 155 nm 左右^[10],图5在 158 nm 处也有一激发带,可以认为是 VO₄³⁻的基质吸收带。204 nm 处的激发带与 Y₂O₃的吸收带很接近^[11],同时参考文献^[12]计算知 Gd-O 具有和 Y-O 位置相近的电荷迁移带,204 nm 处的激发带应该是 Y-O 及 Gd-O 电荷迁移带共同作用的结果。其他激发带归属于 Eu³⁺-O²⁻的电荷迁移带以及 VO₄³⁻吸收带。

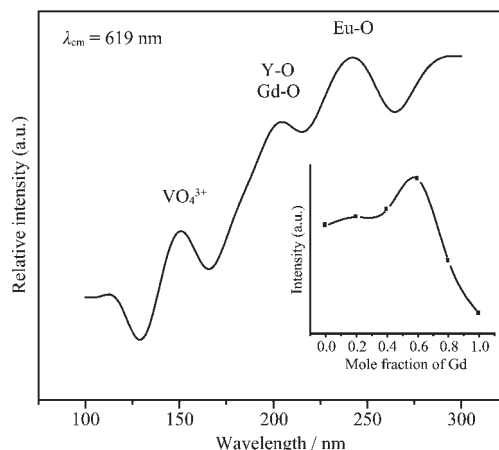


图5 147 nm 激发下 Y_{0.4}Gd_{0.6}VO₄:Eu³⁺的激发光谱(右下角插图为系列 Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu³⁺(0≤x≤1)样品发光强度与 Gd³⁺含量关系曲线)

Fig.5 Excitation spectrum of Y_{0.4}Gd_{0.6}VO₄:Eu³⁺ (The inset shows the relative emission intensity of Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu³⁺ (0≤x≤1) versus Gd³⁺ content (λ_{max}=619 nm, λ_{ex}=147 nm))

真空紫外激发下 Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu³⁺(0≤x≤1)发射光谱中主峰的发光强度与 Gd³⁺含量关系曲线如图5右下角插图所示,由插图可知,真空紫外下仍是随着 Gd³⁺浓度的增加,(Y,Gd)VO₄:Eu³⁺的发光强度逐渐上升,掺杂量达到 x=0.6 时发光最强,之后随 Gd³⁺浓度的增加发光强度逐渐衰减。与紫外激发下不同的是,在真空紫外激发下 Gd³⁺的掺杂浓度很小时显示的发

光亮度就和最高亮度接近,表明 Gd^{3+} 的掺入确实可以更加有效地吸收真空紫外能量,增强真空紫外激发强度。

图 6 是 $\text{Y}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 与商用荧光体 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 在 147 nm 激发下的发射光谱比较图。由图可知,前者的发光强度高于后者,而色纯度明显优于后者。计算表明, $\text{Y}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在真空紫外下的发光强度大约是商用 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光强度的 65%; 由于 Eu^{3+} 在 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 中占据的是中心对称格位,在 $(\text{Y},\text{Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中占据的是非中心对称格位^[13],使得 $(\text{Y},\text{Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发射的红光更纯。

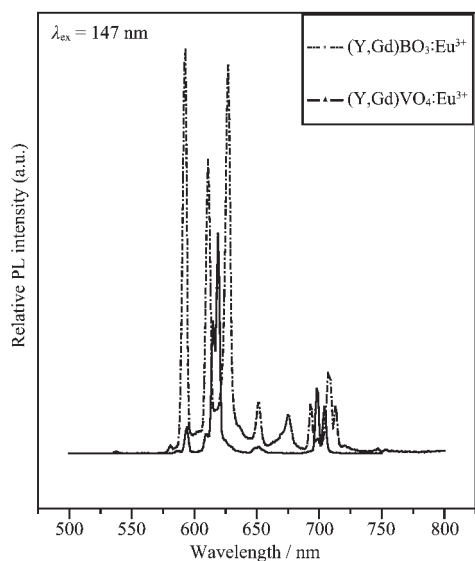


图 6 商用 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Y}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of commercial available $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Y}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$

表 1 出了 2 种红色荧光体的色坐标, 参照 NTSC 标准红色荧光体色坐标可以看出, $(\text{Y},\text{Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 比 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 拥有更好的色纯度。

表 1 红色荧光体的色坐标

Table 1 Color coordinates of red phosphors

Compound	Color coordinates			
	147 nm		254 nm	
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
NTSC	0.670	0.330	0.670	0.330
$(\text{Y},\text{Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$	0.672	0.328	0.671	0.328
$(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$	0.632	0.355	0.528	0.333

3 结 论

用高温固相法成功合成了 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$ ($0 \leq x$

≤ 1) 系列单相粉末样品。其在紫外光和真空紫外光激发下,发射峰的位置及形状是一致的,发射峰强度在 $x=0.6$ 时均为最强,真空紫外下的发光强度大约是商用 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光体的 65%。619 nm 监控下在激发光谱中观察到峰值分别位于 158 nm、204 nm、247 nm 以及 300 nm 的激发带,归属于钒酸根的基质吸收以及 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 和 Eu^{3+} 的电荷迁移带吸收。由于 $(\text{Y},\text{Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 占据非中心对称格位,其真空紫外下的色坐标为 (0.672, 0.328), 显示了较好的色纯度。结果表明经过优化的 $\text{Y}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在无汞荧光灯、等离子平板显示屏等领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Levine A K, Palilla F C. *J. Phys Letter*, **1964**, *5*:118~
- [2] SU Xue-qing, YAN Bing, HUANG Hong-hua. *J. Alloys Compd.*, **2005**, *399*:251~255
- [3] Rambabu U, Amalnerkar D P, Kale B B. et al. *Materials Research Bulletin*, **2000**, *35*:929~936
- [4] ZHANG Qing-Li(张庆礼), GUO Chang-Xin(郭常新), SHI Chao-Shu(施朝淑), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(J. Chinese Rare Earths)*, **2001**, *19*(1):1~4
- [5] ZHANG Hong-Wu(张洪武), NIU Shu-Yun(牛淑云), PENG Kun(彭 鲲), et al. *Gongneng Cailiao(J. Functional Materials)*, **2003**, *5*(34):575~576
- [6] WANG Yu-Hua(王育华), Tadashi Endo, DOU Yun-Kun(都云昆). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, *19*(4):772~778
- [7] FENG Chang-Jun(冯长君). *Journal of Nanjing University of Chemical Technology*, **1999**, *21*(6):49~53
- [8] ZHANG Qing-Li(张庆礼), GUO Chang-Xin(郭常新), SHI Chao-Shu(施朝淑), et al. *Faguang Xuebao(J. Chin. Lumin.)*, **2000**, *21*(4):353~358
- [9] Yokosawa N, Nakazawa E. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2003**, (42): 7373
- [10] ZENG Xiao-Qing(曾小青), HONG Guang-Yan(洪广言), YOU Hong-Peng(尤洪鹏) et al. *Faguang Xuebao(J. Chin. Lumin.)*, **2001**, *22*(1):55~58
- [11] Berkowitz J, Olsen K J A. *J. Limin.*, **1991**, *50*(2):111~112
- [12] SU Qiang, XU Guang-Xian. *Proc. Of the 2nd. International Conference on Rare Earth Development and Application*. Beijing: International Academic Publishers, **1991**.765~769
- [13] Hisamune T. *Proceedings of the Ninth International Display Workshops*. **2002**.685