

Bi³⁺掺杂蓝色荧光粉 GdVO₄:Tm³⁺的发光性能

黄维刚, 李 磊

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘 要: 采用共沉淀法制备了 Bi³⁺掺杂的 GdVO₄:Tm³⁺荧光粉材料。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、荧光光谱仪 (PL) 对所得荧光粉的晶体结构, 颗粒形貌以及发光特性进行了分析。结果表明: Bi³⁺的掺入不改变 GdVO₄ 相的晶体结构, 所得的 Gd_{0.99-x}VO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi_x³⁺荧光粉的相结构仍为四方锆型结构。荧光粉体的形貌呈现尺度较均匀的颗粒状, 颗粒尺寸约为 70 nm。Bi³⁺的掺入增强了 Gd_{0.99-x}VO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi_x³⁺荧光粉的发光强度, 当 Bi³⁺/Tm³⁺为 0.5 时, 发光强度在波长为 476 nm 处达到最大值, 显示为明亮的蓝光。

关键词: GdVO₄:Tm³⁺; 共沉淀法; 蓝色荧光材料; 铋

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0391-04

稀土钒酸盐发光材料是一种高效的荧光材料, 它具有高的化学稳定性和真空紫外辐照下的发光稳定性, 有着广泛的用途, 如等离子显示 (PDP)、灯用照明等^[1-3]。研究最早和最多的是稀土 Eu 掺杂的红色荧光材料, 如典型的 YVO₄:Eu³⁺红色荧光粉。为了提高钒酸盐的发光性能, 大量的工作是围绕 YVO₄:Eu³⁺基础上进行, 如通过改变基质元素 (Y、Gd、Yb、Ce、Pr、Nd、Bi、P) 或稀土元素 (Eu、Tb、Dy、Tm、Sm) 形成多元素组成的钒酸盐, 如 Y(V,P)O₄:Eu、(Y,Bi)(V,P)O₄:Eu^[4]、(Y,Bi)VO₄:Eu 等^[5]。

Gd³⁺具有半充满的稳定的 4f 壳层, 与 Y³⁺一样是理想的荧光材料的基质元素。Gd³⁺也是很好的敏化剂, 能有效地传递能量, 提高发光效率^[6]。Bi³⁺作为敏化剂, 能够较好的吸收紫外光, 并能有效地传递能量, 与稀土离子 (RE³⁺) 共同作用可有效提高发光强度^[7-10]。以上的这些研究主要集中在 Eu 掺杂的红色发光材料, 对蓝色发光材料研究很少。

稀土 Tm³⁺具有源于 ¹D₂-³H₄ 跃迁的 450 nm 发射带和 ¹G₄-³H₆ 跃迁的 480 nm 发射带, 均位于蓝色发光波长区域, 使其适于作 Tm 激活的蓝色发光材料。Tm 还具有高的激活强度, 理想的寿命以及显色性^[11]。已有的工作表明 Tm³⁺激活 GdVO₄ 是一种理想的、高效的蓝色发光材料^[12,13]。

鉴于 Bi³⁺掺杂 GdVO₄:Tm³⁺的蓝色荧光材料的研究未见报道, 本实验拟采用共沉淀法制备 Bi³⁺掺杂

GdVO₄:Tm³⁺的蓝色荧光材料, 探讨 Bi³⁺掺杂对 GdVO₄:Tm³⁺荧光粉体的结构和发光性能的影响, 并探讨 Bi³⁺的敏化作用。

1 实 验

1.1 (Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺荧光粉的制备

按照化学计量比 (mol) 称取 Gd(NO₃)₃·6H₂O (分析纯)、Tm(NO₃)₃·5H₂O (分析纯)、Bi(NO₃)₃·5H₂O (分析纯), 配成稀土溶液, 加热到 70~80 °C 恒温, 然后在搅拌的条件下缓慢的滴入由分析纯 NH₄VO₃、H₂O₂ 和 NH₃·H₂O (调节 pH 到 7~8) 配制成的沉淀剂, 得到乳黄色沉淀物。然后将沉淀物过滤并用去离子水洗 2~3 次后, 在 120 °C 进行烘干, 时间为 12 h 左右。烘干后的前驱体再经 1000 °C 温度下焙烧 2 h 后缓冷到室温, 获得白色的 (Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺荧光粉。实验中以 Tm³⁺作为基数, 改变 Bi³⁺/Tm³⁺的比值, 作为 Bi³⁺掺杂量的比较标准。

1.2 (Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺荧光粉的表征

所制备荧光粉的相结构分析采用 Philips X'PERT MPD 射线衍射仪, 靶材为 Cu 靶, K α 谱线 ($\lambda=0.15406$ nm), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描速度为 0.03 °/s。利用日本产的 JSM-5900 LV 型扫描电子显微镜观察分析荧光粉的粉体形貌特征, 测试前粉体经过超声分散处理。荧光粉的发光特性测试采用日本产 F-4600 型荧光光谱仪。

收稿日期: 2013-01-15

基金项目: 四川省科技支撑资助项目 (2008GZ0173)

作者简介: 黄维刚, 男, 1956 年生, 博士, 教授, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065, 电话: 028-85463766, E-mail: huangwg56@163.com

2 结果与讨论

2.1 (Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺样品的结构分析与形貌特征

图 1 是 Bi³⁺掺杂的 Gd_{0.99-x}VO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi_x³⁺ 蓝色荧光粉体的 XRD 图谱。从 XRD 图谱中可知,不同 Bi³⁺掺杂的产物均在 18.579°, 24.671°, 33.225°和 49.164°处出现明显的 4 个尖锐峰, 分别对应于四方锆型晶体 GdVO₄的(101)、(200)、(112)和(312)晶面。这表明 Bi³⁺的加入没有改变 GdVO₄相的晶体结构, 由测试结果还可发现, 产物中无其它相出现, 说明所得产物的相纯度较高, 结晶完整。

通过 X 射线衍射仪随机所带软件分析了 Bi³⁺掺杂量对荧光粉体的晶格常数的影响, 结果见表 1。从表 1 所列的测定数据看出, 随着 Bi³⁺掺入量的变化, GdVO₄:Tm_{0.01}³⁺的晶胞点阵参数基本上无变化。这是因为 Gd³⁺和 Bi³⁺的离子半径分别为 0.094 和 0.096 nm, 它们的离子半径相近, Bi³⁺能够很好的掺入到基质中取代部分 Gd³⁺的位置形成固溶体时, 不会引起晶体结构的改变, 也不会产生显著的晶格畸变。

图 2 为(Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺荧光粉体形貌的 SEM 照片。由图中所显示的粉体形貌特征可见, 共沉淀法制

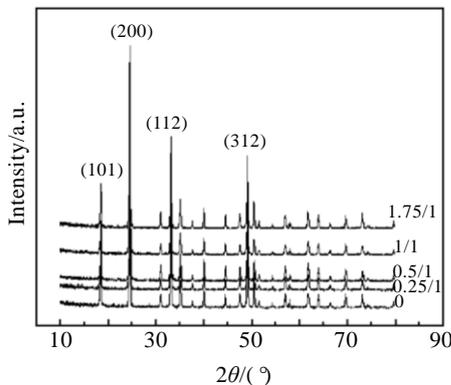


图 1 Gd_{0.99-x}VO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi_x³⁺ 荧光粉的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Gd_{0.99-x}VO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi_x³⁺ phosphors

表 1 Bi³⁺含量对 GdVO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi³⁺ 晶格参数的影响
Table 1 Effects of Bi³⁺ contents on lattice parameter of GdVO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi³⁺

Bi/Tm	a/nm	c/nm	c/a
0	0.72161	0.63547	0.8806
0.25/1	0.72154	0.63550	0.8809
0.50/1	0.72092	0.63540	0.8814
0.75/1	0.72171	0.63539	0.8804
1.00/1	0.72119	0.63548	0.8812
1.50/1	0.72158	0.63543	0.8806
1.75/1	0.72156	0.63567	0.8801

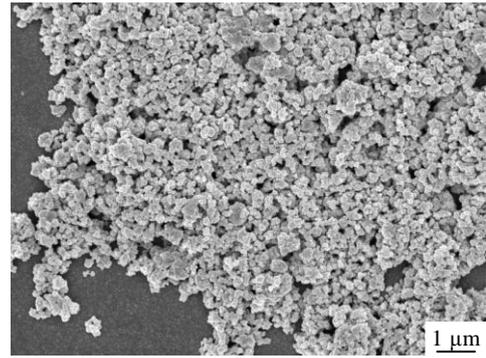


图 2 共沉淀法制备(Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of (Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺ prepared by co-precipitation reaction method

备的(Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺荧光粉呈颗粒状形貌, 颗粒尺寸较均匀, 平均尺寸约 70 nm。实验发现不同 Bi³⁺掺杂对荧光粉体的形貌特征没有影响。

2.2 Bi 掺杂量对(Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺粉体发光性能的影响

图 3 和图 4 分别是粉体 Gd_{0.99-x}VO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi_x³⁺ 的激发和发射光谱(其中 x=0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01, 0.015, 0.0175)。激发和发光光谱表明, 在波长为 250~350 nm 之间, 激发光谱谱线为宽带吸收, 呈现出双峰特点, 这是基体 VO₄³⁻本身从基态 ¹A₂(¹T₁)到激发态 ¹E(¹T₂), ¹A₁(¹E), ¹B₁(¹E)吸收能量时出现的峰值^[14]。Bi³⁺的掺入使荧光粉的激发谱的吸收峰值明显增强, 这是由于 Bi³⁺进入基质晶格, 产生了强吸收峰, 这一峰值是 Bi³⁺的 6s²→6s6p 引起的。激发谱线的强度随着 Bi³⁺含量的增加先增强后减弱。在 Bi³⁺/Tm³⁺=0.50/1 (Bi³⁺=0.005) 时, 激发谱强度最大。

随 Bi³⁺的加入, 荧光粉的发射光谱的形状与位置没有发生变化, 仍然在波长为 476 nm 处出现强峰, 该峰的位置对应于 Tm³⁺的蓝色特征带的跃迁, 即来自于 Tm³⁺的 ¹G₄-³H₆ 跃迁^[15]。从图 4 的发射光谱看到其发射谱的强度随 Bi³⁺含量的增加, 出现先增强后减弱的变化, 当 Bi³⁺含量为 0.005 时, 敏化效果最佳, 发光强度达到最大值。这表明 Bi 作为掺杂供体可以将能量有效传递给发光中心 Tm, 提高其发光强度。Bi³⁺也可能增强 V-O-Tm 之间的能量传递效率起发光敏化剂作用^[14,15]。而 Bi³⁺含量的进一步增高也可能导致非辐射跃迁几率增加, 出现猝灭效应, 从而导致发光性能的降低。在 Bi³⁺含量较高的时候, 发射图谱中出现了 500~650 nm 波长之间的 Bi³⁺的较宽的发射峰, 从而导致了 Tm³⁺的蓝色特征带 ¹G₄-³H₆ 跃迁出现在 476 nm 波长处的峰值下降, 而且蓝光的光色纯度也会下降。由

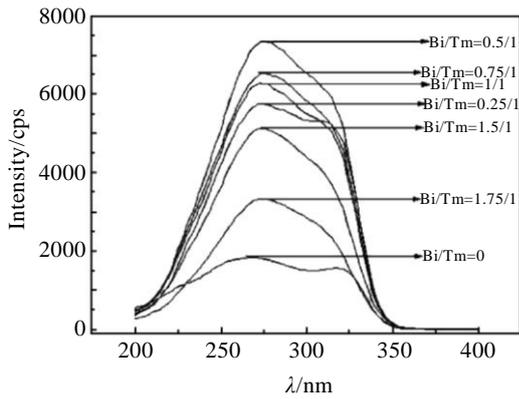


图 3 不同 Bi/Tm 比的 GdVO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi³⁺ 粉体的激发光谱
Fig.3 Excitation spectra of GdVO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi³⁺ with different rate of Bi/Tm

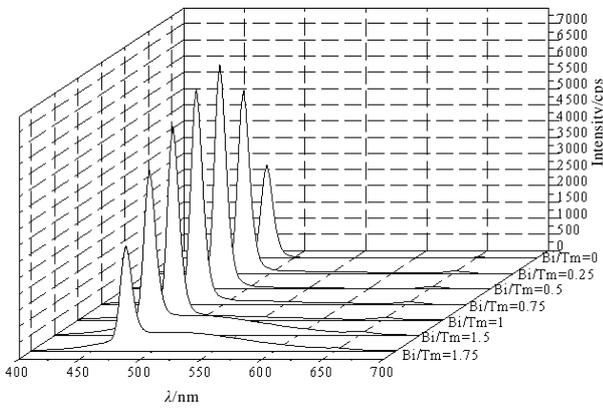


图 4 不同 Bi/Tm 比的 GdVO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi³⁺ 粉体的发射光谱
Fig.4 Emission spectra of GdVO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi³⁺ with different rate of Bi/Tm

此可见,适量的 Bi³⁺掺杂可以有效地提高 GdVO₄:Tm³⁺ 荧光粉的发光强度,而不改变蓝色光的色性,但 Bi³⁺ 含量过高时,对发光性能不利。

3 结 论

1) 通过共沉淀法制备出具有颗粒细小均匀、相结构单一和发光强度高的 Bi³⁺离子掺杂的 (Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺ 荧光粉。

2) Bi³⁺的掺入不改变 GdVO₄:Tm³⁺的晶体结构,适

量的 Bi³⁺起到了对 Tm³⁺离子的显著敏化作用,有效地传递能量,显著地增强了 (Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺ 荧光粉的发光强度。Bi³⁺离子浓度为 0.005 mol 的 Gd_{0.985}VO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi_{0.005}³⁺ 荧光粉发光强度最高。随着 Bi³⁺离子含量的进一步增加,由于发生浓度猝灭效应而使粉体的发光强度降低。

参考文献 References

[1] B Yan, Su X Q. *Optical Materials* [J], 2007, 29: 1866
 [2] Jia Guang, Song Yanhua, Yang Mei *et al. Optical Materials*[J], 2009, 31: 1032
 [3] Natarajan V, Dhobale A R, Lu ChungHsin. *Journal of Luminescence*[J], 2009, 129: 290
 [4] Sun Jiayue, Xian Jianbo, Xia Zhiguo *et al. Journal of Luminescence*[J], 2010, 130: 1818
 [5] Park W J, Jung M K, Yoon D H. *Sensors and Actuators*[J], 2007, B126: 324
 [6] Soung Soo Yi, Jong Seong Bae *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 408-412: 890
 [7] Xia Zhiguo, Chen Daimei, Yang Min *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2010, 71:175
 [8] Li Jihong, Liu Jie, Yu Xihin. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 9897
 [9] Nguyen Hoang-Duy, Mho Sun-il, Yeo In-Hyeong. *Journal of Luminescence*[J], 2009, 129: 1754
 [10] Zuo Yinyan(左银艳), Wang Yuhua(王育华), Gao Hui(高辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 386
 [11] Zhang Hongwu, Fu Xiaoyan, Niu Shuyun *et al. Solid State Communications*[J], 2004, 132: 527
 [12] Li Lei(李磊), Huang Weigang(黄维刚), Tong Bingcong(童冰聪). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2011, 30(7): 35
 [13] Xu Chen(徐晨), He Jing(贺晶), Huang Weigang(黄维刚). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 2057
 [14] Zhou Y H, Lin J. *Optical Materials*[J], 2005, 27: 1426
 [15] Hau Tran Minh, Wang Rongfei, Yu Xue *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2012, 73: 1182

Luminescence Properties of Bi³⁺-Doped GdVO₄:Tm³⁺ Blue Phosphors

Huang Weigang, Li Lei

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The Bi³⁺-doped GdVO₄:Tm³⁺ Blue Phosphors were synthesized by co-precipitation method. The crystal structure, the morphology and the luminescence properties of the (Gd, Bi)VO₄:Tm³⁺ Blue Phosphors were investigated by X-ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fluorescence Spectrophotometer (PL). The results show that the crystal structure of the prepared Gd_{0.99-x}VO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi_x³⁺ phosphors is a tetragonal zircon type structure as same as GdVO₄:Tm³⁺ phosphor. Nevertheless, the crystal structure of GdVO₄:Tm³⁺ is not changed with Bi³⁺-doping. The SEM image reveals Gd_{0.99-x}VO₄:Tm_{0.01}³⁺, Bi_x³⁺ phosphor powders are composed of relatively uniform particles and its particle average size is about 70 nm. The photoluminescence intensity of (Gd, Bi) VO₄:Tm³⁺ phosphor is enhanced by Bi³⁺ doping. When the concentration rate of Bi³⁺/Tm³⁺=0.5, the maximum photoluminescence intensity can be achieved at wavelengths 417 nm and the bright blue luminescence is displayed.

Key words: GdVO₄:Tm³⁺; co-precipitation; blue phosphors; bismuth

Corresponding author: Huang Weigang, Ph. D., Professor, College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85463766, Email: huangwg56@163.com