

# 溶剂热-溶胶凝胶两步法合成(Y,Gd)(P,V)O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>,Bi<sup>3+</sup>荧光粉及其发光研究

蒲勇<sup>1</sup>, 刘碧桃<sup>1</sup>, 朱达川<sup>2</sup>, 彭玲玲<sup>1</sup>, 韩涛<sup>1</sup>, 于泓<sup>1</sup>

(1. 重庆文理学院新材料技术研究院 重庆市高校微纳米材料工程与技术重点实验室, 重庆 402160)

(2. 四川大学, 四川 成都 610065)

**摘要:** 采用溶剂热-溶胶凝胶两步法合成了(Y<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)(P<sub>z</sub>V<sub>1-z</sub>)O<sub>4</sub>: xEu<sup>3+</sup>, yBi<sup>3+</sup>系列红色荧光粉。用 XRD、SEM 和荧光分光光度计, 对试样的晶体结构、表面形貌及发光性能进行了表征。结果表明: 样品为四方晶系, 掺杂离子的加入对基质晶体结构影响不大; 样品形貌均一, 呈短杆状或椭圆状; 激发光谱由位于 250~400 nm 的 O<sup>2-</sup>-V<sup>5+</sup>带和 Eu<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>带组成; 最强发射峰位于 619 nm, 归属于 Eu<sup>3+</sup>的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 特征跃迁发射; Eu<sup>3+</sup>的最佳掺杂量为 5 mol% (x=0.05); 掺杂 Bi<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>、P<sup>5+</sup>后, 样品发射强度得到显著提高, Bi<sup>3+</sup>的掺杂还会使激发带红移至 400 nm。说明这类荧光粉是可用于近紫外芯片激发的白光 LED 用红色荧光粉。

**关键词:** 白光 LED; (Y,Gd)(P,V)O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>,Bi<sup>3+</sup>; 两步法; 红色荧光粉

中图分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2529-05

近年来, 白光 LED 因具有反应速度快、使用寿命长、可靠性高和节能环保等一系列优点而成为研究热点, 已作为第 4 代照明光源逐渐取代传统的照明方式<sup>[1-6]</sup>。目前白光 LED 实现发光的主要方式是激发芯片(紫外、近紫外芯片, 蓝光芯片)+荧光粉(黄色荧光粉, 三基色荧光粉)复合形成白光。现今应用最多的是蓝光 GaInN 芯片+黄色荧光粉(YAG:Ce<sup>3+</sup><sup>[7]</sup>, Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup><sup>[8]</sup>等)的白光 LED, 然而此类白光 LED 存在高温、强眩光、低显色指数等缺陷。因此, 基于近紫外芯片的三基色白光 LED 由于显色性好、色坐标稳定、光输出强等优点, 成为了白光 LED 照明新的研究发展方向<sup>[4, 9-13]</sup>。但目前对可见光激发的白光 LED 的研究比较多, 对近紫外激发的白光 LED 的研究较少。另外, 现在国内外生产的近紫外芯片的发射波长主要位于 360~410 nm, 而三基色红色荧光粉的有效激发波长大多低于 360 nm。因此, 研究开发出能够被近紫外芯片有效激发的红色荧光粉很有必要。

在诸多的基质材料中, YVO<sub>4</sub> 具有良好的机械性质和物理性质, 属于单轴四方晶体, 能与激活离子间产生有效的能量传递, 在近紫外光激发下具有高的发射强度和发射效率, 已被广泛应用于高压汞灯、PDP 显示器和 FED 场发射显示屏等器件中, 是一种性能优异的发光基质材料。如今已报道被成功合成的 YVO<sub>4</sub> 基质的红

色荧光粉有 YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup><sup>[14]</sup>、Y(V,P)O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup><sup>[15]</sup>、(Y,Gd)-(V,P)O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup><sup>[16]</sup>等体系。其中大多由于制备方法单一, 存在样品发射强度低, 激发波长偏小、色纯度和粒度方面的性能不佳等缺陷。为解决此类问题, Satoru 等<sup>[17-20]</sup>采用高温固相法和水热法等方法在 YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 荧光粉中掺杂了 Bi<sup>3+</sup>, 有效的改善了样品发光性能。然而, (Y,Gd)(V,P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 作为一种改进的、性能优异的红色荧光粉, 尚没有采用溶剂热-溶胶凝胶两步法制备掺杂 Bi<sup>3+</sup> 的白光 LED 用(Y,Gd)(V,P)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Bi<sup>3+</sup> 红色荧光粉的相关报道。综上所述, 本实验通过溶剂热-溶胶凝胶两步法制备可被近紫外芯片有效激发的白光 LED 用(Y<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)(P<sub>z</sub>V<sub>1-z</sub>)O<sub>4</sub>: xEu<sup>3+</sup>, yBi<sup>3+</sup> 系列红色荧光粉, 并对其发光性能进行研究。

## 1 实验

采用溶剂热-溶胶凝胶两步法, 以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%)、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%)、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%)、Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (analytical reagent, A R)、NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (A R)、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (A R)、HNO<sub>3</sub> (A R)、PEG(20000, A R)、无水乙醇(A R)、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (A R)、柠檬酸(A R)和去离子水为原料。第 1 步, 先将 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 用浓硝酸加热溶解形成溶液, 将溶液加入 1:3 的水醇混合溶液中超声处理 30 min, 并用氨水将 pH 调至 7;

收稿日期: 2014-10-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51302330); 重庆市高校微纳米材料工程与技术重点实验室开放课题 (KFJJ1302)

作者简介: 蒲勇, 男, 1987 年生, 硕士, 重庆文理学院材料中心, 重庆 402160, E-mail: puyong456@sina.com

然后将处理后的溶液移入反应釜中于 200 °C 加热 12 h; 洗净, 干燥, 得到白色粉末。第 2 步, 先将  $Gd_2O_3$  和  $(NH_4)_2HPO_4$  溶解在过量的稀硝酸中, 干燥; 将干燥物溶解在 1:3 的水醇混合液中, 加入第 1 步制备的白色粉末和适量 PEG, 在 60 °C 的水浴条件下, 用柠檬酸将溶液制成溶胶体; 干燥, 研磨后在电炉中于 1000 °C 焙烧 2 h, 研磨后即得样品。

样品物相分析采用日本岛津多晶 XRD (X'pert PRD MPD), 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 辐射源为铜靶,  $K\alpha = 0.15418$  nm, 扫描角度为  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $2^\circ/\text{min}$ ; 样品的表面形貌观察采用美国 FEI Quanta 250 型扫描电子显微镜(SEM); 样品的光谱性能测试采用日本日立 F-7000 型荧光分光光度计。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的晶体结构

图 1a 为经 1000 °C 焙烧 2 h 后所得样品的 XRD 图谱。通过与标准卡片 JCPDS(No.17-0341)和 JCPDS(No.32-0386)对比, 样品各衍射峰数据与标准卡片 JCPDS(No.17-0341)基本一致, 未发现明显杂峰, 说明样品基质为  $YVO_4$ , 属于四方晶系,  $I4_1/amd$  空间群。这与  $Eu^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$  和  $Y^{3+}$  离子具有相同的化合价, 且离子

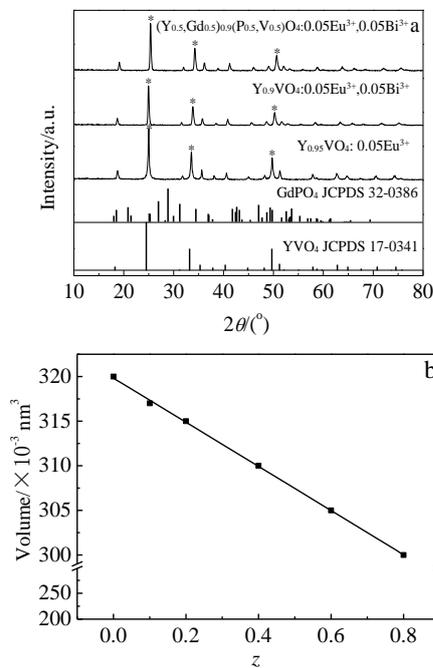


图 1 样品的 XRD 图谱及  $(Y_{1-z}, Gd_z)_{0.9}(P_z, V_{1-z})O_4:0.05Eu^{3+}, 0.05Bi^{3+}$  样品晶胞体积随掺杂浓度  $z$  的变化图

Fig.1 XRD patterns of samples (a), the linear evolution of the cell volume versus  $z$  for  $(Y_{1-z}, Gd_z)_{0.9}(P_z, V_{1-z})O_4:0.05Eu^{3+}, 0.05Bi^{3+}$  (b)

半径相差不大( $Eu^{3+}$  为 0.095 nm,  $Bi^{3+}$  为 0.096 nm,  $Y^{3+}$  为 0.089 nm)有关, 适量的掺杂, 可以使  $Eu^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$  有效的取代晶格中  $Y^{3+}$  的格位, 且不影响  $YVO_4$  的晶体结构。从图中还可以看出, 当掺入 50 mol% ( $z=0.5$ ) 的  $Gd^{3+}$  和 50 mol% ( $z=0.5$ ) 的  $P^{5+}$  后, 样品的各衍射峰均向大角度方向偏离, 但未出现杂相, 表明  $Gd^{3+}$  和  $P^{5+}$  已成功的进入  $YVO_4$  晶格。从图 1b 中可以看出, 经四方晶系的晶胞体积公式计算出  $(Y_{1-z}, Gd_z)_{0.9}(P_z, V_{1-z})O_4:0.05Eu^{3+}, 0.05Bi^{3+}$  样品的晶胞体积随着  $Gd^{3+}$  和  $P^{5+}$  的掺杂量  $z$  的增加, 呈现一种线性关系, 晶胞体积逐渐减小。这应当归结于掺杂离子和基质离子间存在的半径差。由于  $V^{5+}$  与  $P^{5+}$  间的半径差 ( $V^{5+}$  为 0.059 nm,  $P^{5+}$  为 0.035 nm) 要比  $Y^{3+}$  与  $Gd^{3+}$  间的半径差 ( $Y^{3+}$  为 0.089 nm,  $Gd^{3+}$  为 0.094 nm) 大, 从而使得随着等量  $Gd^{3+}$  和  $P^{5+}$  离子的掺杂, 样品晶胞参数减小, 衍射峰向大角度方向偏离。

### 2.2 样品粉末的形貌和粒度

图 2 给出了分别采用高温固相法、水热-溶胶凝胶法和溶剂热-溶胶凝胶法制备的  $(Y_{0.5}, Gd_{0.5})_{0.9}(P_{0.5}, V_{0.5})O_4:0.05Eu^{3+}, 0.05Bi^{3+}$  样品的 SEM 照片。从图 2a 中可以看出, 高温固相法制备的样品颗粒呈不规则块状, 尺寸在 1  $\mu\text{m}$  左右。图 2b 和 2c 中水热-溶胶凝胶法和溶剂热-溶胶凝胶法制备的样品颗粒呈短杆状或椭圆状, 形貌比较规则均一, 长度尺寸主要分布在 150~200 nm, 宽度尺寸主要分布在 80~100 nm。该类颗粒的荧光粉对于高亮度和高清晰度发光十分必要, 具有改善涂层密实性等一系列优点。从图中还发现,

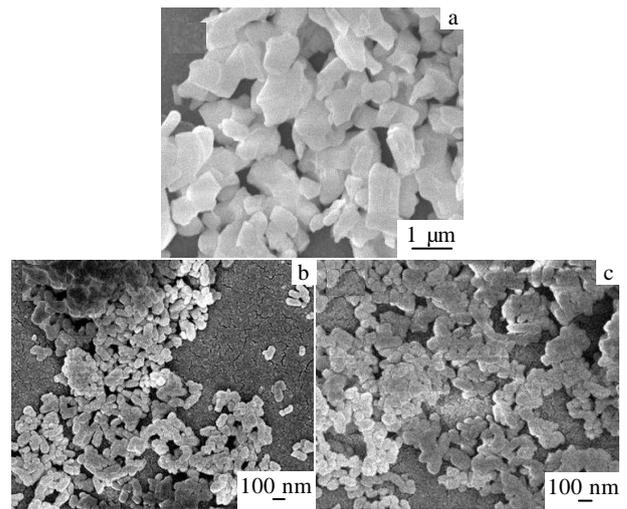


图 2 不同制备方法所得样品 SEM 照片

Fig.2 SEM images of samples prepared by different methods: (a) HT, (b) hydrothermal-sol gel, and (c) solvent thermal-sol gel

用溶剂热-溶胶凝胶法比用水热-溶胶凝胶法制备的样品的颗粒更分散、更均匀，尺寸略大。这主要是因为当把水热法中的水换成有机溶剂后反应条件更温和、反应环境的极性和络合性能更好，从而使得样品颗粒更容易制备，分散性更好<sup>[19]</sup>。

### 2.3 Eu<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>的掺杂浓度对样品发射强度的影响

图 3 给出了 Eu<sup>3+</sup>的掺杂浓度  $x$  和 Bi<sup>3+</sup>的掺杂浓度  $y$  对  $(Y_{0.5},Gd_{0.5})_{1-x}(P_{0.5},V_{0.5})O_4:xEu^{3+}$ 和 $(Y_{0.5},Gd_{0.5})_{0.95-y}(P_{0.5},V_{0.5})O_4:0.05Eu^{3+},yBi^{3+}$ 发射强度的影响。从图 3a 中可以看出，随着 Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度  $x$  的增加，样品的发射强度先增加后降低，当掺杂量  $x=0.05$  时，样品发射强度最高。样品的猝灭浓度  $x=0.05$  比普通的微米样品荧光粉的  $x=0.04$  明显提高。其原因可由 Dexter 的能量共振传递模型解释<sup>[21]</sup>：微粒所具有的表面和界面效应使能量共振传递受阻，激发能从发光中心传递到猝灭中心的几率减少而在发光中心之间的传递频率大为增加，从而促进了猝灭浓度的提高。从图 3b 中可以看出，随着 Bi<sup>3+</sup>掺杂浓度  $y$  的增加，样品的发射强度先增加后降低，当掺杂量  $y=0.05$  时，样品发射强度最高。Bi<sup>3+</sup>对 Eu<sup>3+</sup>的敏化作用取决于 Bi<sup>3+</sup>的掺杂浓度，浓度较低时，随着掺杂浓度的提高敏化作用会增强。当 Bi<sup>3+</sup>的含量进一步增加时，Bi<sup>3+</sup>离子之间会发生相互作用，导致敏化作用降低，从而使得样品激发强度降低。从图中可知，Eu<sup>3+</sup>的最佳掺杂浓度  $x=0.05$ ，Bi<sup>3+</sup>的最佳掺杂浓度  $y=0.05$ 。

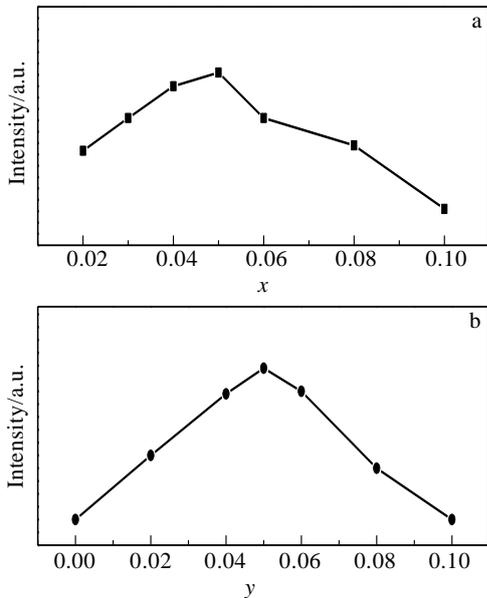


图 3 Eu<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup> 掺杂浓度  $x$ 、 $y$  对样品发射强度的影响  
Fig.3 Influence of  $x$ ,  $y$  on luminous intensity of  $(Y_{0.5},Gd_{0.5})_{1-x}(P_{0.5},V_{0.5})O_4:xEu^{3+}$ (a), and  $(Y_{0.5},Gd_{0.5})_{0.95-y}(P_{0.5},V_{0.5})O_4:0.05Eu^{3+},yBi^{3+}$ (b)

### 2.4 Gd<sup>3+</sup>和 P<sup>5+</sup>离子的掺杂浓度对样品发射光谱的影响

图 4 给出了 Gd<sup>3+</sup>和 P<sup>5+</sup>的掺杂浓度  $z$  对样品  $(Y_{1-z},Gd_z)_{0.9}(P_z,V_{1-z})O_4:0.05Eu^{3+},0.05Bi^{3+}$  发射光谱的影响。从图中可以看出，Gd<sup>3+</sup>和 P<sup>5+</sup>的掺杂浓度对样品发射峰的峰位影响不大，但是会改变发射强度，随着掺杂浓度  $z$  的增加，发射强度先增加后减少，当  $z=0.5$  时发射强度最大。其原因可能是，Gd<sup>3+</sup>和 P<sup>5+</sup>的掺杂会造成基体的晶格畸变，随着掺杂浓度的增加，畸变程度增加，同时 Eu<sup>3+</sup>的数量也增加，这就使得样品发射强度逐渐增加。当  $z$  超过 0.5 时，晶格畸变严重，不利于基质对能量的吸收，发射强度逐渐减小。

### 2.5 样品的荧光光谱分析

图 5 是  $Y_{0.95}VO_4:0.05Eu^{3+}$ ;  $Y_{0.9}VO_4:0.05Eu^{3+},0.05Bi^{3+}$ ;  $Y_{0.9}(P_{0.5},V_{0.5})O_4:0.05Eu^{3+},0.05Bi^{3+}$ ;  $(Y_{0.5},Gd_{0.5})_{0.9}(P_{0.5},V_{0.5})O_4:0.05Eu^{3+},0.05Bi^{3+}$ 样品的激发光谱图，监控波长为 619 nm。从图中可以看出，样品  $Y_{0.95}VO_4:0.05Eu^{3+}$ 在 230~350 nm 处有一激发宽带，由位于 280 nm

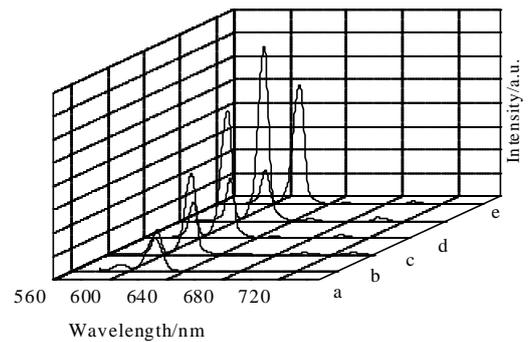


图 4 Gd<sup>3+</sup>和 P<sup>5+</sup>掺杂浓度  $z$  对样品  $(Y_{1-z},Gd_z)_{0.9}(P_z,V_{1-z})O_4:0.05Eu^{3+},0.05Bi^{3+}$ 发射光谱的影响  
Fig.4 Influence of  $z$  on luminous intensity of  $(Y_{1-z},Gd_z)_{0.9}(P_z,V_{1-z})O_4:0.05Eu^{3+},0.05Bi^{3+}$ : (a)  $z=0$ , (b)  $z=0.1$ , (c)  $z=0.3$ , (d)  $z=0.5$ , and (e)  $z=0.7$

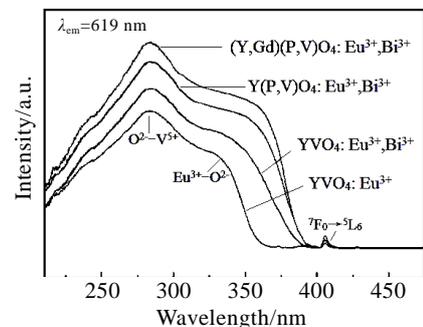


图 5 不同掺杂样品的激发光谱  
Fig.5 Excitation spectra of different samples

和 325 nm 处的 2 个激发峰叠加而成。经分析可知，前者归属于  $\text{VO}_4^{3-}$  中  $\text{O}^{2-}$  到中心离子  $\text{V}^{5+}$  之间的电荷迁移带，后者归属于  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  之间的电荷迁移带<sup>[16]</sup>。样品在 405 nm 处的弱激发峰归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  跃迁。从图中还可以看出，随着  $\text{Bi}^{3+}$  的掺杂，样品激发强度增加，激发带红移至 400 nm 附近。这是由于样品中除了 V-O 的电荷迁移带外，还存在  $\text{Bi}^{3+}-\text{O}^{2-}$  的电荷迁移带， $\text{Bi}^{3+}-\text{O}^{2-}$  在 250~400 nm 区域内存在强烈的吸收。由图中还可知，当  $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{P}^{5+}$  掺杂到样品后，样品的激发强度增加，尤其是 320~375 nm 宽带内增加最明显。这主要是因为随着  $\text{Gd}^{3+}$  的掺杂，部分  $\text{Y}^{3+}$  会被取代，从而影响基质晶体场和晶格对称性，使得晶格发生畸变所致。而掺杂  $\text{P}^{5+}$  后  $\text{Bi}^{3+}-\text{O}^{2-}$  之间的电荷迁移效率会有所增强<sup>[16]</sup>，从而使  $\text{Eu}^{3+}$  在紫外光区能被更有效地激发。

图 6a 给出了  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4:0.05\text{Eu}^{3+},0.05\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Y}_{0.9}(\text{P}_{0.5},\text{V}_{0.5})\text{O}_4:0.05\text{Eu}^{3+},0.05\text{Bi}^{3+}$  和  $(\text{Y}_{0.5},\text{Gd}_{0.5})_{0.9}(\text{P}_{0.5},\text{V}_{0.5})\text{O}_4:0.05\text{Eu}^{3+},0.05\text{Bi}^{3+}$  样品的发射光谱，激发波长为 365 nm。如图所示，发射光谱在 594 nm 和 619 nm 处有两个强峰，在 703 nm 处有一弱峰，它们分别对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  和  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  特征能级跃迁(如图 6b)。其中位于 619 nm 处的发射峰最强。从图中还可以看出， $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{P}^{5+}$  的掺杂能

增加发射强度，这也和样品激发光谱相符。图 6b 是以钒酸钇为基质的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$  样品荧光粉中的能量传递过程示意图。如图所示，样品基质将吸收的能量一部分通过  $\text{V}^{5+}\text{O}_n^{-2n}$  与  $\text{V}^{4+}\text{O}_n^{-(2n+1)}$  之间的跃迁而发光，另一部分通过无辐射跃迁传递给  $\text{Eu}^{3+}$  的 4f 能级，经过弛豫跃迁  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ ，最终大部分能量从  ${}^5\text{D}_0$  跃迁到基态  ${}^7\text{F}_2$ ，发出 619 nm 红光。

图 7 是在 365 nm 近紫外光激发下样品  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4:0.05\text{Eu}^{3+},0.05\text{Bi}^{3+}$ 、 $(\text{Y}_{0.5},\text{Gd}_{0.5})_{0.9}(\text{P}_{0.5},\text{V}_{0.5})\text{O}_4:0.05\text{Eu}^{3+},0.05\text{Bi}^{3+}$  的 CIE1931 色度图。由图 6a 可知，随着掺杂离子的加入，样品荧光粉不仅发射峰强度增加明显，峰值增高，而且发射峰的半高宽在减小，即发光色纯度越好。从图 7 可知，样品 a~c 的色坐标分别为(0.647, 0.341)、(0.647, 0.339)和(0.651, 0.335)。结果表明，随着适量  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{P}^{5+}$  离子的掺杂，样品的红光亮度和色纯度更好。这也说明本实验通过两步法制备的  $(\text{Y}_{0.5},\text{Gd}_{0.5})_{0.9}(\text{P}_{0.5},\text{V}_{0.5})\text{O}_4:0.05\text{Eu}^{3+},0.05\text{Bi}^{3+}$  是一种较好的近紫外激发红色荧光粉。

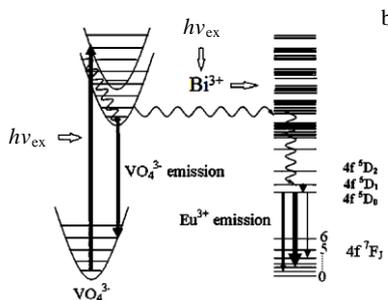
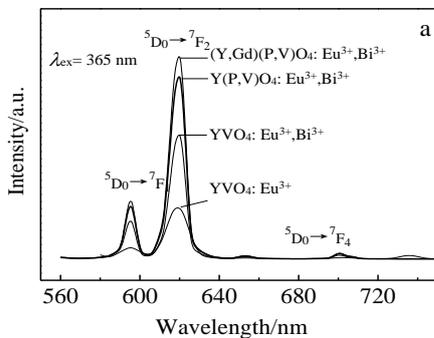


图 6 不同掺杂样品的发射光谱及  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$  样品中的能量传递过程示意图<sup>[22]</sup>

Fig.6 Emission spectra of different samples (a) and fluorescence process in  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$  (b)

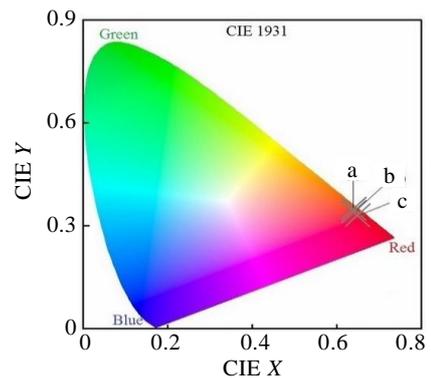


图 7 样品的 CIE 图

Fig.7 CIE diagrams of samples: (a)  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ , (b)  $\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4:0.05\text{Eu}^{3+},0.05\text{Bi}^{3+}$ , and (c)  $(\text{Y}_{0.5},\text{Gd}_{0.5})_{0.9}(\text{P}_{0.5},\text{V}_{0.5})\text{O}_4:0.05\text{Eu}^{3+},0.05\text{Bi}^{3+}$

### 3 结论

1) 采用溶剂热-溶胶凝胶两步法合成了  $(\text{Y}_{1-z},\text{Gd}_z)_{1-x-y}(\text{P}_z,\text{V}_{1-z})\text{O}_4:x\text{Eu}^{3+},y\text{Bi}^{3+}$  系列红色荧光粉。样品颗粒呈短杆状或椭圆状，形貌比较均一。

2) 样品在 365 nm 光激发下，发射光谱主峰位于 619 nm ( $\text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ )。在 619 nm 监控下，样品激发光谱是位于 250~400 nm 的激发宽带，主要由  $\text{O}^{2-}-\text{V}^{5+}$  电荷迁移带和  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  电荷迁移带组成。 $\text{Eu}^{3+}$  的最佳掺杂浓度  $x$  为 0.05， $\text{Bi}^{3+}$  的最佳掺杂浓度  $y$  为 0.05， $\text{Bi}^{3+}$  的加入起到敏化  $\text{Eu}^{3+}$  的作用，能够使激发带红移至 400 nm 附近。 $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{P}^{5+}$  的掺杂浓度对样品发射峰的峰位影

响不大,但是会改变样品发射强度,Gd<sup>3+</sup>和P<sup>5+</sup>的最佳掺杂浓度 $z$ 为0.5。

#### 参考文献 References

- [1] Hua Wei(华伟). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1371
- [2] Wu Yang(邬洋). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 405
- [3] Liu Hongli(刘红利), Hao Yuying(郝玉英). Xu Bingshe(许并社). *Acta Physica Sinica* (物理学报)[J], 2013, 62(10): 108 504
- [4] Xia Z G, Chen D M, Yang M *et al.* *J Phys Chem Solids*[J], 2010, 71: 175
- [5] Yang Zhiping(杨志平). *Chinese Journal of Luminescence* (发光学报)[J], 2013, 34(1): 36
- [6] Liu Yan(刘艳). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2013, 29(2): 277
- [7] Jae-Wook L, Jae-Hyuk L, Eun-Ji W *et al.* *Ind Eng Chem Res*[J], 2008, 47: 5994
- [8] Zhang X H, Lu Z M, Meng F B *et al.* *Mater Lett*[J], 2012, 66: 16
- [9] Ma Minxing(马明星), Zhu Dachuan(朱达川), Tu Mingjing(涂铭旌). *Acta Physica Sinica* (物理学报)[J], 2009, 58(8): 5826
- [10] Zhong Fei(钟飞). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S1): 26
- [11] Sun J Y, Xian J B, Xia Z G *et al.* *J Luminescence*[J], 2010, 130: 1818
- [12] Liu H L, He D W, Shen F *et al.* *J Rare Earths*[J], 2006, 24: 121
- [13] Liu J, Sun Y, Shi C S *et al.* *Mater Lett*[J], 2006, 60(23): 2830
- [14] Wang J, Hojamberdiev M, Xu Y H. *Solid State Sci*[J], 2012, 14: 191
- [15] Deok S J, Yuan Y L, Karuppanan S *et al.* *Opt Mate*[J], 2011, 33: 1190
- [16] Dong Q Z, Wang Y H, Peng L L *et al.* *J Nanotechnology*[J], 2011, 22: 215 604
- [17] Satoru T, Tatsuya W, Tetsuhiko I *et al.* *Opt Mate*[J], 2011, 33: 323
- [18] Zhang Hui(张辉), Dong Limin(董丽敏), Zhang Guangping(张广平) *et al.* *Chemical Engineering*(化学工程师)[J], 2008, 12: 12
- [19] Tong Jingang(佟金刚), Wu Chunfang(吴春芳) *et al.* *Acta Physica Sinica* (物理学报)[J], 2011, 58(1): 586
- [20] Chen Y C, Wu Y C, Wang D Y *et al.* *J Mater Chem*[J], 2012, 22: 7961
- [21] Cao Shixiu(曹仕秀), Han Tao(韩涛) *et al.* *Acta Physica Sinica* (物理学报)[J], 2011, 60(12): 127 802
- [22] Sun Yunkui(孙运奎). *Preparation and Luminescence of YVO<sub>4</sub>:Bi, RE(RE=Eu,Dy,Er,Tm) Phosphors Used in LED* (YVO<sub>4</sub>:Bi,RE (RE=Eu,Dy,Er,Tm)LED用荧光粉的制备与发光性能的研究)[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2008: 10

## Solvent Thermal-Sol Gel Synthesis and Luminescence Properties of (Y,Gd)(P,V)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Bi<sup>3+</sup> Phosphors

Pu Yong<sup>1</sup>, Liu Bitao<sup>1</sup>, Zhu Dachuan<sup>2</sup>, Peng Lingling<sup>1</sup>, Han Tao<sup>1</sup>, Yu Hong<sup>1</sup>

(1. Chongqing Key Laboratory of Micro/Nano Materials Engineering and Technology,

Research Institute for New Material Technology, Chongqing University of Arts and Science, Chongqing 402160, China)

(2. Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** A series of (Y<sub>1-z</sub>Gd<sub>z</sub>)<sub>1-x-y</sub>(P<sub>z</sub>V<sub>1-z</sub>)O<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup>,yBi<sup>3+</sup> red phosphors have been synthesized by a solvent thermal-sol gel method. The crystal structure, surface morphology and spectral characteristics of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), SEM and fluorescence spectrophotometer, respectively. It is found that the synthesized crystalline powders are of tetragonal system. The doped ions have little impact on the matrix crystal structure. The sample grains show short rods or elliptical and the structure is uniform and loose. The excitation spectrum is composed of the broadband in 250~400 nm (O<sup>2-</sup>-V<sup>5+</sup> band and Eu<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> band). The strongest emission peak locates at 619 nm (Eu<sup>3+</sup>: <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>). The best doping amount of Eu<sup>3+</sup> is 5 mol% and the excess concentration will lead to concentration quenching. The co-doping of Bi<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> and P<sup>5+</sup> can improve the luminous intensity of the samples significantly. The doping of Bi<sup>3+</sup> can make the excitation band move to near 400 nm, indicating samples can match with the N-UV chips and then be used in white-LEDs.

**Key words:** white-LEDs; (Y,Gd)(P,V)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Bi<sup>3+</sup>; two-step method; red phosphors

Corresponding author: Liu Bitao, Ph. D., Lecturer, Research Institute for New Material Technology, Chongqing University of Arts and Science, Chongqing 402160, P. R. China, E-mail: liubitao89@sina.com