

Yb 掺杂蓝色荧光材料 GdVO₄:Tm 的发光性能

徐 晨, 贺 晶, 黄维刚

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘 要: 以柠檬酸作为络合剂, 采用溶胶-凝胶法制备不同 Yb 含量的纳米级蓝色荧光材料 GdVO₄:Tm。采用 XRD、荧光光谱仪、SEM 对产物的相组成、发光性能和颗粒形貌进行了分析。结果表明, 所得掺杂 Yb 的 GdVO₄:Tm 蓝色发光粉体, 粒度约 80 nm; 在 260~310 nm 的紫外光激发下, 发出明亮的蓝色荧光; 当 Yb 含量在 1% (摩尔分数, 下同) 时, 粉末的发光性能最好。

关键词: GdVO₄:Tm; Yb; 荧光光谱; 敏化

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-2057-03

近年来, PDP 产业蓬勃发展, 对 PDP 荧光材料的要求也越来越高。彩色 PDP 所使用的荧光粉均为传统的灯用发光材料, 存在效率低、稳定性差、3 种颜色不匹配等许多缺点, 急需改进和研制新的发光材料。而目前的蓝色 PDP 荧光体 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 存在加热工艺时间长, 紫外线照射、离子轰击都易引起老化的缺点。而以稀土钒酸盐为基质的发光材料具有比传统的荧光粉更高的化学稳定性和热稳定性, 因而研究这种发光材料具有很好的市场前景。

由于 Gd³⁺ 本身可以发射 311 nm 紫外光, 同时也是很好的敏化剂, 把它作为发光基质时, 能起到中间体的作用, 可把吸收的能量通过 Gd 离子之间的转移, 最后传递给其它激活离子, 从而提高发光效率^[1,2]。此外, 近年来, 由于 Yb 的敏化作用, 镱铥共掺的上转换材料受到越来越多研究者的青睐^[3,4]。Yb 把吸收的能量转移给发光离子, 在氧化物中双掺 Yb³⁺/Tm³⁺ 离子, 可使 Tm³⁺ 离子的上转换发光强度提高 3 个数量级以上, 但现在还没有 Yb 作为敏化剂对蓝色荧光材料在短波长激发作用影响的研究, 本研究以柠檬酸为络合剂, 采用溶胶-凝胶法制备掺杂 Yb 的 GdVO₄:Tm 纳米粉体, 探讨 Yb 作为敏化剂对蓝色发光材料 GdVO₄:Tm 的结构与性能的影响。

1 实 验

首先分别将计量比的 NH₄VO₃ 溶解于去离子水得到溶液 A, 将 Gd(NO₃)₃·5H₂O, Tm(NO₃)₃·5H₂O, Yb(NO₃)₃·6H₂O 混合溶解于去离子水得到溶液 B, 将 B 溶液 pH 值调至 1.5 以下后, 将 A 混入 B 中, 反应一段时

间后加入柠檬酸, 然后调节 pH 值至 6.0, 得到蓝色溶胶。于 50 °C 恒温条件下反应 2 h, 在 70 °C 蒸干水分, 再将其在 100 °C 下干燥 24 h 获得所需的前驱体。将该前驱体在 900 °C 下进行焙烧, 得到的粉体用稀硝酸洗涤烘干即为最终产物。

实验中所用的试剂均为分析纯, Tm 含量为 1%, 掺杂 Yb 的摩尔含量分别为 0%, 1%, 2%, 5%, 7%, 10%。

采用美国 Varian 公司生产的 Cary Eclipse 荧光光谱仪测定掺杂 Yb 的 GdVO₄:Tm 纳米发光材料的激发光谱和发射光谱。用 Philips Analytical X-ray 衍射仪进行相结构分析。粉体形貌用 JSM-5900LV 扫描电镜进行观测。

2 结果及讨论

2.1 掺杂 Yb 对 GdVO₄:Tm 结构的影响

图 1 为所得 GdVO₄:Tm 和掺 Yb 为 2% 和 7% GdVO₄:Tm 粉体的 X 射线衍射图谱。

由 XRD 分析结果发现, 掺入不同含量 Yb 后, 所得材料仍然为四方晶系锆英石结构的 GdVO₄ 晶体。但根据 XRD 数据分析发现, 随着掺 Yb 量的增加, 来自于 (200) 晶面的最强峰的位置 (2θ 角度) 右移, 未掺杂粉体的 2θ 为 24.696°, 掺 2% Yb 的右移至 24.734°, 掺 7% Yb 的移至 24.783°, 其它的次强峰位置变化也呈现出同样右移的规律。随 Yb 掺入量的增加, GdVO₄ 晶体的晶格常数逐渐减小, 如表 1 所示。这是因为在 GdVO₄:Tm 中, 随着 Yb 掺入量增加, Yb 会像 Tm 一样部分取代 Gd³⁺ 而进入基质晶格之中, Gd³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺ 的原子半径分

收稿日期: 2008-10-28

作者简介: 徐 晨, 女, 1984 年生, 硕士研究生, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065; 通讯作者: 黄维刚, 教授, E-mail: hmily.trtt@qq.com

别为0.094、0.087、0.086 nm, Yb³⁺的离子半径最小, 因此随着Yb的增多, 晶格常数减小, 由此导致晶面间距减小, 致使衍射峰出现的位置稍有增大。通过图1的结果还可以发现, 掺Yb之后产物的各个衍射峰强度增大。

2.2 掺杂 Yb 的 GdVO₄:Tm 的微粒形貌

图2为GdVO₄:Tm和掺杂Yb的GdVO₄:Tm粉体形貌的SEM照片。由图可见, 2种粉体颗粒形态均为近球形, 粒度较均匀, 在80 nm左右。Yb的加入对微粒的形貌和尺寸基本没有影响。

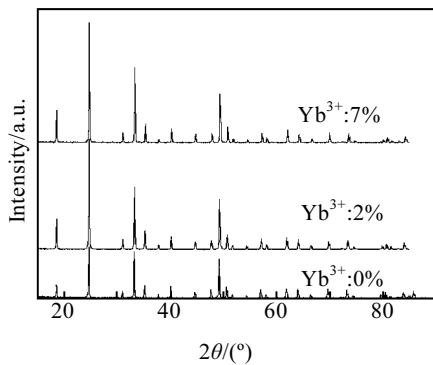


图 1 掺杂Yb的GdVO₄:Tm粉体的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of Yb-doped GdVO₄:Tm

表 1 掺杂Yb的GdVO₄:Tm晶格常数

Table 1 Lattice parameters of Yb-doped GdVO₄:Tm

Yb ³⁺ concentration/ mol%	Lattice parameter		
	a/nm	b/nm	c/nm
0	0.720 61	0.720 61	0.634 42
2	0.719 28	0.719 28	0.633 52
7	0.717 85	0.717 85	0.632 53

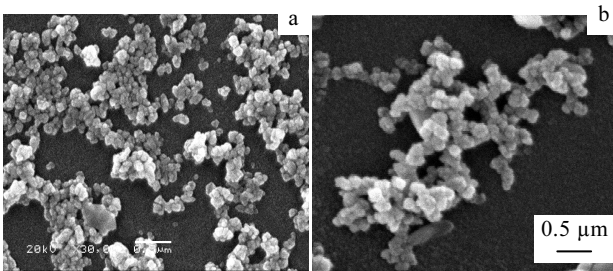


图 2 GdVO₄:Tm和Yb掺杂GdVO₄:Tm的SEM形貌:

Fig.2 SEM images of (a) GdVO₄:Tm and (b) 2% Yb-doped GdVO₄:Tm

2.3 掺杂 Yb 对 GdVO₄:Tm 的发光性能影响

图3是不同Yb掺杂量的GdVO₄:Tm 粉体的荧光光谱。从图3a的激发光谱可以看出, 激发峰均为宽带状, 呈现双峰, 双峰所对应的波长约在264和305 nm附近。宽带状是由于VO₄³⁻ 受到激发, 产生电荷迁移跃迁, 电子从以配体(O) 轨道特征为主的分子轨道跃迁到以金属(V)d轨道特征为主的分子轨道, 产生宽带吸收。另外, VO₄³⁻本身从基态¹A₂(¹T₁)到激发态¹E(¹T₂), ¹A₁(¹E), ¹B₁(¹E)有3个激发峰波长, 分别为265, 301, 318 nm处^[5], 而在本实验激发光谱中, 第1个峰较为清晰且波长在264 nm, 后2个峰则由于相隔太近而发生重叠, 波长为304 nm, 所以呈现双峰。而且随着Yb含量的增加, 激发光谱的峰形以及波长出现的位置基本没有变化, Yb含量与激发光谱的谱峰位置的对应关系如表2所示。实验结果发现, Yb³⁺含量为1%时提高了GdVO₄:Tm的激发光谱强度, 继续增加Yb含量激发光谱强度呈先增加后降低, 在10%时最小。图3b为300 nm波长的紫外光激发条件下, 不同掺杂Yb含量的GdVO₄:Tm发射光谱。从发射光谱中可以看出, GdVO₄:Tm和掺杂Yb的GdVO₄:Tm都在481 nm左右处有1个很强的发射峰。这个481 nm波长的跃迁是对应于典型的Tm³⁺蓝色特征跃迁, 即从¹G₄到基态³H₆的跃迁。

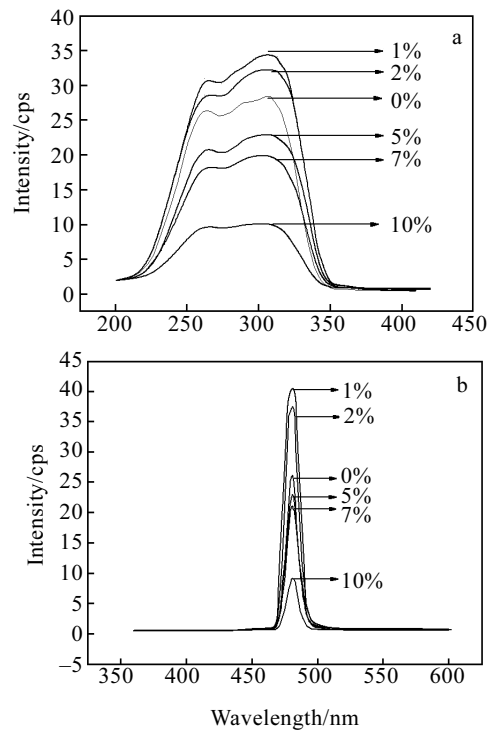


图 3 不同Yb掺杂量的GdVO₄:Tm 粉体的荧光光谱

Fig.3 Excitation (a) and emission (b) spectra of GdVO₄: Tm doped in different Yb³⁺ concentrations

表 2 激发光谱谱峰波长与Yb含量的对应关系

Table 2 Relationship between positions of peaks in excitation spectra and Yb³⁺ concentrations

Yb ³⁺ concentration, mol%	0	1	2	5	7	10
Wavelength/nm	264 305	263 304	264 305	264 303	264 304	265 305

由图中的发光强度与Yb含量的关系可见, Yb³⁺含量为1%时发射光谱的强度最高, 继续增加Yb含量发光强度呈先增加后降低, 与激发光谱具有同样的规律。

这表明掺入适量的Yb, 能有效地提高GdVO₄:Tm粉体的发光性能。Xu Wu等人首先报道在红光(680 nm)激发下, 由于Tm³⁺→Yb³⁺→Tm³⁺的反向和正向能量传递引起的Tm³⁺离子位置为478 nm时, 蓝色上转换发光显著增强^[6]。而本实验用300 nm的光激发, 也很可能是Tm³⁺→Yb³⁺→Tm³⁺的反向和正向能量传递引起Tm³⁺的蓝色481nm发光增强。由于Tm³⁺发光的强弱取决于基质与Tm³⁺之间的能量传递有效性以及与其他非蓝光发射的竞争^[7], 而掺杂Yb的GdVO₄:Tm中没有其他非蓝光发射的竞争, 这可能是因为Yb过量时, Yb³⁺吸收能量, 并以热的形式释放出来, 影响Tm³⁺→Yb³⁺→Tm³⁺以及VO₄³⁻与Tm³⁺之间的能量传递, 导致非辐射跃迁大于辐射跃迁, 产生杂质猝灭, 使得发光强度大大降低。

3 结 论

1) 用柠檬酸为络合剂, 溶胶-凝胶法可以制备出复合基质的掺杂Yb的GdVO₄:Tm蓝色荧光发光粉体, 其粉体颗粒形态均为近球形, 粒度较均匀, 粒度在80

nm左右。

2) 随着Yb的加入, 晶体的各个衍射峰的强度有所增加, 晶格常数逐渐减小。

3) 掺杂Yb的GdVO₄:Tm粉体在紫外光区有1个双峰宽带激发光谱, 在300 nm波长的紫外光激发下发出波长为481 nm的蓝光。利用Yb对Tm进行敏化作用, 当Yb³⁺含量为1%时, GdVO₄:Tm的发光强度最高。但随着Yb含量的增多, 发光性能降低。

参考文献 References

- [1] Soung Soo Yi, Jong Seong Bae *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 408: 890
- [2] Bing Yan, Xue-Qing Su. *Optical Materials*[J], 2007, 29: 1866
- [3] Mao Lulu(毛露路), Lin Hai(林海), Zhang Ying(张莹)*et al.* *Chinese Journal of Lasers* (中国激光)[J], 2007, 34(5): 712
- [4] Xu Shiqing(徐时清), Huang Jun(黄俊), Zhang Liyan(张丽艳)*et al.* *Acta Optica Sinica*(光学学报)[J], 2006, 2(2): 225
- [5] Zhou Y H, Lin J. *Optical Materials*[J], 2005, 27: 1426
- [6] Xu Wu, Denis J P, Ozen Get *et al.* *Chem Phys Lett*[J], 1993, 203: 211
- [7] Minami T, Utsubo T, Miyata T *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2003, 445: 377

Luminescence Characteristic of Yb-Doped GdVO₄:Tm Blue Luminescent Material

Xu Chen, He Jing, Huang Weigang

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Nanocrystal blue luminescent material GdVO₄ was synthesized by a citrate-gel (CG) method. Through fluorescence spectra, XRD and SEM, the author made a comprehensive analysis of the crystal structure, particle size, morphology and luminescence properties of Yb-doped GdVO₄:Tm. The results show that the particle size of Yb-doped GdVO₄:Tm is about 80 nm. Excited by 260~310 nm ultraviolet radiation, the Yb-doped GdVO₄:Tm can emits bright blue fluorescence, and has the optimal properties when Yb³⁺ concentration at 1 mol%.

Key words: GdVO₄:Tm; Yb; fluorescence spectrometry; sensitize

Biography: Xu Chen, Candidate for Master, College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China; Corresponding Author: Huang Weigang, Professor, E-mail: hmily.trtt@qq.com