

YVO₄:Sm³⁺ 红色发光材料的 熔盐法合成与光谱性能

刘 蓉^{1,2,3}, 梁玉军^{1,2}, 吴晓勇^{1,2}, 李永周^{1,2}, 公衍生^{1,2}

(1. 中国地质大学(武汉)教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心,

2. 材料科学与化学工程学院, 武汉 430074;

3. 湖北民族学院化学与环境工程学院, 恩施 445000)

摘要 采用熔盐法合成了 YVO₄:Sm³⁺ 红色发光材料. 用 X 射线粉末衍射对其结构进行表征, 证实样品为具有锆石结构的 YVO₄ 相; 测定了样品的激发与发射光谱; 分析了不同的掺杂浓度和烧结温度对样品发光强度的影响. 研究表明, 采用熔盐法合成的样品均可以产生 Sm³⁺ 的特征发射, 但是与其它方法相比, 熔盐法合成样品位于 647 nm 处 Sm³⁺ 的 ⁴G_{5/2}-⁶H_{9/2} 发射明显得到加强, 从而使得样品发出明亮的红光, 而不是其它合成方法获得的橙色光. 当掺杂浓度为 1% (摩尔分数) 且在 500 °C 下烧结 5 h 后, 熔盐法得到的 YVO₄:Sm³⁺ 荧光粉的发光强度最大.

关键词 YVO₄:Sm³⁺; 熔盐法; 发光材料; 钐离子

中图分类号 O611.4

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)11-2127-04

近年来, 稀土离子掺杂多氧化物发光材料在光电子器件领域中得到了广泛的应用. 关于稀土离子掺杂 YVO₄ 的研究已有许多报道, 如红色发光材料 YVO₄:Eu³⁺^[1]、黄色发光材料 YVO₄:Dy³⁺^[2] 和白色发光材料 YVO₄:Dy³⁺/Tm³⁺^[3] 等. 由于这类材料的禁带宽, 使得它们具有能量传递效率高和化学稳定性好等独特的性质, 因而在照明及平板显示器等方面具有很好的应用前景. 目前合成这些发光材料的方法有燃烧法^[4]、共沉淀法^[2]、水热法^[5]、溶胶-凝胶法^[6]、传统的高温固相法^[7] 和多元醇法^[8] 等, 但尚未见到采用熔盐法合成钒酸盐系发光材料的报道. 熔盐法通常采用一种或数种低熔点的盐类作为反应介质, 合成产物过程一般分为 3 个阶段: (1) 将原料与熔盐充分混合均匀; (2) 熔盐熔融成液体, 原料颗粒在其中溶解、分散、反应、重排; (3) 成核和生长阶段. 为了避免在反应产物中留下杂质相, 故大多数采用水溶性盐. 该法相对于其它方法, 具有工艺简单、合成温度低、保温时间短、合成的粉体化学成分均匀、晶体形貌好及物相纯度高优点. 另外, 盐易分离, 也可重复使用. 本文选用低熔点的 NaNO₃ 作为熔盐, 在较低温度下快速合成了 YVO₄:Sm³⁺ 红色发光材料, 在反应过程中, NaNO₃ 熔体起到了熔剂和反应介质的双重作用, 既可使反应温度降低, 又不作为组分进入晶格. 反应结束后, 熔盐采用合适的溶剂进行溶解, 经过滤洗涤后即可得到合成产物. 另外对材料的发光机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三氧化二钇(Y₂O₃, 纯度 99.99%) 和三氧化二钐(Sm₂O₃, 纯度 99.99%) 购自上海跃龙新材料股份有限公司; 偏钒酸铵(NH₄VO₃, 分析纯) 购自天津市凯通化学试剂有限公司; 硝酸钠(NaNO₃, 分析纯) 购自天津市东丽区泰兰德化学试剂厂; 硝酸(HNO₃, 分析纯) 购自天津市化学试剂二厂; 一次蒸馏水.

样品结构分析用日本理学 D/max-3C 改进型自动 X 射线衍射仪测定, 以 Cu Kα 为辐射源, 步长为 0.02°; 样品的激发和发射光谱用 LS-55 型荧光分光光度计(铂金埃尔莫仪器有限公司)测定.

收稿日期: 2008-12-12.

基金项目: 湖北省自然科学基金(批准号: 2007ABA343) 和佛山市科技发展专项资金(批准号: 2006021B) 资助.

联系人简介: 梁玉军, 男, 博士, 副教授, 主要从事有机、无机发光材料和发光器件的研究. E-mail: yujunliang@sohu.com

1.2 实验过程

样品采用熔盐法制备, 钐离子的掺杂摩尔分数在 1% ~ 10% 之间. 首先将称量好的 Y_2O_3 , Sm_2O_3 和 NH_4VO_3 在玛瑙研钵中研磨, 使其充分混合均匀; 研磨约 50 min 后, 按比例将作为熔盐的 $NaNO_3$ 加入玛瑙研钵中, 使 $NaNO_3$ 与上述混合物进一步混合, 研磨约 20 min 后将混合物装入坩埚中, 置于马弗炉内, 在不同温度下焙烧 5 h. 焙烧完成后待温度降到室温后取出样品, 并用去离子水反复洗涤 (约 5 次) 以便除去多余的熔盐. 最后将洗好的样品放入 70 °C 烘箱中烘干待检测.

2 结果与讨论

2.1 样品结构分析

图 1 为采用熔盐法在不同焙烧温度下合成的 $YVO_4:Sm^{3+}$ (1%) 样品的 XRD 图. 将图 1 中的衍射峰与 PDF/JCPDS 17-0341 卡片对比后发现, 在 350 °C 下焙烧 5 h 得到的样品主晶相为 YVO_4 相, 但是存在少量的 Y_2O_3 杂质峰, 如图 1 谱线 a 所示. 这是因为当焙烧温度为 350 °C 时, 原材料在熔盐中的溶解度较小, 且离子在其中的扩散速度也较慢, 从而使得少量 Y_2O_3 原料在一定时间范围内没有参与反应. 按照高温扩散理论^[9], 如果将体系的温度升高, 反应速率会加快, 从而使得未参与反应的 Y_2O_3 量减少. 图 1 谱线 b, c 和 d 是样品分别在 400, 450, 500 °C 下焙烧 5 h 后得到样品的 XRD 谱. 可以看出, 与 350 °C 下焙烧合成的样品相比, 在温度升高的情况下, YVO_4 相的特征峰强度均得到增强, 这是因为随着温度的升高, 反应不断进行, 晶体不断生长所致. 同时还可以看到, 虽然熔盐体系已经提供熔融的环境让原料充分反应, 但是依然存在极少量的 Y_2O_3 杂质相. 通过分析后认为, 这是由于原料 NH_4VO_3 在反应过程中发生了高温分解从而导致了原料 Y_2O_3 的相对过量, 使得 Y_2O_3 不能彻底地反应完全, 所以图谱中虽然温度升高了却依然出现 Y_2O_3 杂质相. 另外, 在所有合成样品的 XRD 衍射图中均没有出现 Sm_2O_3 相, 这说明 Sm^{3+} 已经全部进入到基质中. NH_4VO_3 在高温下的分解反应式为

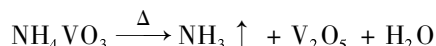


图 1 谱线 e 是在 500 °C 下焙烧 5 h 样品用稀硝酸洗涤后所得粉末样品的 XRD 谱. 通过与标准卡片对比, 所有的衍射峰都能与锆石结构相的 YVO_4 相吻合, 且没有出现 Y_2O_3 的杂质峰. YVO_4 晶体结构属于四方晶系, $I41/amd(141)$ 空间群. 样品的 3 个主要衍射峰为 $2\theta = 24.9^\circ$, 33.5° 和 50° , 分别对应于四方晶系 YVO_4 的 (200), (112) 和 (312) 晶面^[10]. 这说明反应体系中的熔盐完全可以水洗去除, 合成样品中少量未参与反应的 Y_2O_3 可以用稀硝酸洗掉, 得到纯相的 $YVO_4:Sm^{3+}$ 荧光粉.

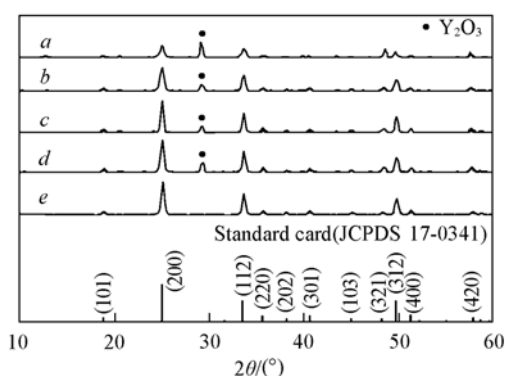


Fig. 1 XRD patterns of $YVO_4:Sm^{3+}$ phosphors calcined at different temperatures (molar fraction 1%)

a. 350 °C; b. 400 °C; c. 450 °C; d. 500 °C; e. 550 °C.

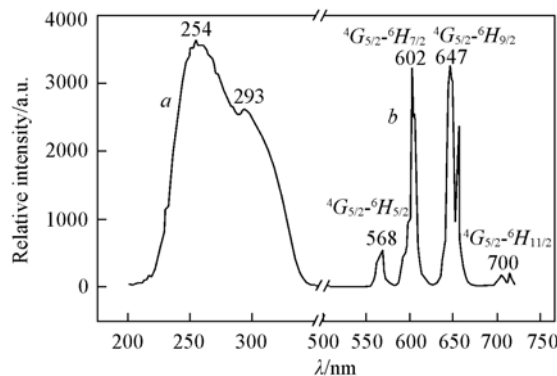


Fig. 2 Excitation and emission spectra of $YVO_4:Sm^{3+}$ (molar fraction 1%)

a. $\lambda_{em} = 602$ nm; b. $\lambda_{ex} = 256$ nm.

2.2 $YVO_4:Sm^{3+}$ 的荧光光谱分析

图 2 为采用熔盐法在 500 °C 下焙烧 5 h 制得的 Sm^{3+} 掺杂浓度为 1% 样品的激发和发射光谱. 图 2 谱线 a 为样品的激发光谱, 检测波长为 602 nm. 从图 2 可以看出, 样品在紫外区存在一个宽的激发带, 峰位分别位于 254 和 293 nm 处. 其中位于 254 nm 左右的峰位是 Y—O 之间电荷转移的结果; 而位于

293 nm 左右的峰位是 V—O 之间能量吸收的结果. 与文献[6]中所述的 2 个峰位分别位于 260 和 310 nm 相比较而言, 用熔盐法合成的 YVO₄:Sm³⁺ 样品的峰位发生了明显的蓝移, 这是由于本文合成的样品粒径变小, V—O 键明显变短所致. 图 2 谱线 *b* 为样品的发射光谱, 激发波长为 256 nm. 从发射光谱图可以看出, 样品产生了 Sm³⁺ 的特征发射, 从而进一步说明在上述熔盐体系中, Sm³⁺ 已经完全进入到 YVO₄ 晶格中. 发射谱线窄而且尖锐, 可以观测到 4 个峰, 568 nm 处的发射峰对应于 Sm³⁺ 的 ⁶G_{5/2}-⁶H_{5/2} 跃迁, 它主要取决于磁偶极跃迁, 同时也有电偶极跃迁的可能; 602 nm 处的发射峰对应于 Sm³⁺ 的 ⁴G_{5/2}-⁶H_{7/2} 跃迁, 主要取决于电偶极跃迁; 635 ~ 660 nm 波段内的发射峰对应于 Sm³⁺ 的 ⁴G_{5/2}-⁶H_{9/2} 跃迁, 700 ~ 710 nm 波段内的发射峰对应于 Sm³⁺ 的 ⁴G_{5/2}-⁶H_{11/2} 跃迁, 它们完全取决于电偶极跃迁, 没有磁偶极跃迁的可能^[11]. 这与文献[9]报道的发射光谱一致. 同时, 从图 2 谱线 *b* 中还可以清楚地看到, 与文献[6,9]相比, 样品位于 647 nm 处的 ⁴G_{5/2}-⁶H_{9/2} 发射明显得到加强. 这是由于样品的粒径变小, V—O 键变短, 蓝移现象的产生导致了缺陷, 这些缺陷增加了位于粒子表面 Sm³⁺ 周围环境的无序性, 从而导致电偶极跃迁 ⁴G_{5/2}-⁶H_{9/2} 的强度明显增强, 使得位于 647 nm 的红色主峰强度增加, 有利于提高荧光粉材料红色的色纯度. 另外, 光谱上没有出现 VO₄³⁺ 的发射峰, 说明 VO₄³⁺ 吸收的能量在亚晶格之间传递, 大部分都有效地传给了发光中心, 减少了能量的损失, 从而使得采用熔盐法制备的样品产生明亮的红色发射, 而不同于文献[6,9]报道的样品发橙色光. 通过计算获得制备的 YVO₄:Sm³⁺ 样品 CIE 坐标点为 $x=0.627$, $y=0.372$, 证实了样品发出明亮的红光.

图 3 为不同掺杂质量分数(1%, 2%, 3%, 5%, 10%)的 YVO₄:Sm³⁺ 样品在 500 ~ 750 nm 范围的发射光谱图. 从图 3 可以看到, 不同的掺杂浓度所得到的样品都具有相似的发射峰, 发射峰的位置基本没有变化, 这说明在此掺杂范围内材料结构没有发生明显的变化. 另外, 由图 3 还可以看到, 随着 Sm³⁺ 掺入量的增多, 由于浓度猝灭效应, 发射峰的强度逐渐减小, 在此掺杂范围内掺杂 1% Sm³⁺ 的样品发射峰的强度最强.

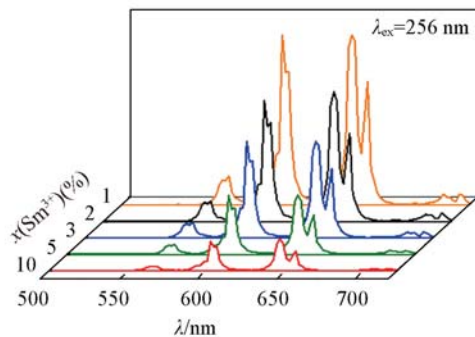


Fig. 3 Emission spectra of YVO₄:Sm³⁺ phosphors with various Sm³⁺ concentrations

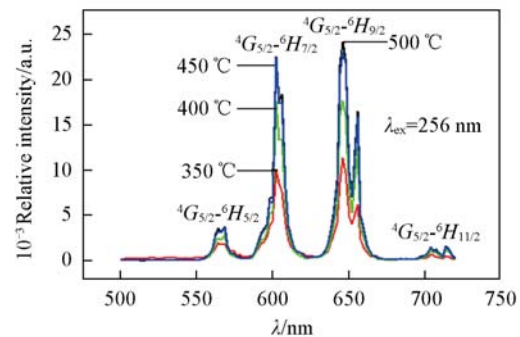


Fig. 4 Emission spectra of YVO₄:Sm³⁺ phosphors calcined at different temperatures

烧结温度是另一个影响材料发光强度的重要因素. 为此, 将掺杂浓度相同的样品分别在不同的温度(350, 400, 450, 500 °C)下焙烧后进行发射光谱分析. 由图 4 可以看到, 采用波长为 256 nm 的紫外光去激发样品, 样品均发出红色荧光. 用不同的温度处理, 所得到样品发射峰的位置基本没有变化, Sm³⁺ 的最强发射峰依然位于 602 和 646 nm 处. 与前面的 XRD 分析结果相一致, 随着处理温度的升高, 反应的不进行, 晶体不断生长完全, 发光强度不断提高.

3 结 论

采用熔盐法在 500 °C 左右的低温条件下合成出新型 YVO₄:Sm³⁺ 红色发光材料. 用 X 射线粉末衍射确证了 YVO₄:Sm³⁺ 为四方晶系相. 对不同的掺杂浓度和烧结温度的样品的激发光谱和发射光谱进行了分析, 研究结果表明: (1) 在一定范围内随着掺杂离子浓度的增加, 由于浓度猝灭效应, 样品的发光强度降低; (2) 随着烧结温度的升高, Sm³⁺ 的跃迁辐射增强, 说明样品的缺陷减少, 结晶度好. 与其它合成方法相比较, 采用熔盐法合成出的 YVO₄:Sm³⁺ 发光材料位于 647 nm 处 Sm³⁺ 的 ⁴G_{5/2}-⁶H_{9/2} 发射明

显得到加强,从而使得样品发出明亮的红光,而不是一般的橙色光. 这为利用 Sm^{3+} 离子而不是传统的 Eu^{3+} 作为激活剂合成红色发光材料提供了新的途径,同时也证明成本低廉和工艺简单的熔盐法可以合成出高质量的荧光粉.

参 考 文 献

- [1] Zhang H. P. , Lu M. K. , Xiu Z. L. , *et al.* . Materials Science and Engineering[J] , 2006 , B130 : 151—157
- [2] Su X. Q. , Yan B. . Journal of Non-Crystalline Solids[J] , 2005 , 351 : 3542—3546
- [3] Zhang H. W. , Fu X. Y. , Niu S. Y. , *et al.* . Materials Letters[J] , 2007 , 61 : 308—311
- [4] LIANG Yu-Jun(梁玉军) , LI Fang-Fang(李芳芳) , LI Yong-Zhou(李永周) , *et al.* . Journal of Functional Materials(功能材料) [J] , 2007 , 12(38) : 98—100
- [5] ZHANG Song(张颂) , LIU Gui-Xia(刘桂霞) , DONG Xiang-Ting(董相廷) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2009 , 30(1) : 7—10
- [6] Zhang H. W. , Fu X. Y. , Niu S. Y. , *et al.* . Journal of Alloys and Compounds[J] , 2008 , 457 : 61—65
- [7] LIU Jun(刘军) , KANG Ming(康明) , SUN Rong(孙蓉) , *et al.* . China Powder Science and Technology(中国粉体技术) [J] , 2008 , 14(3) : 28—31
- [8] PENG Ze-Ping(彭泽平) , DENG Rui-Ping(邓瑞平) , LI Zhe-Feng(李哲锋) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2008 , 29(10) : 1917—1920
- [9] NIU Shu-Yun(牛淑云) , HAN Yan(韩燕) , ZHANG Hong-Wu(张洪武) , *et al.* . Journal of Liaoning Normal University, Natural Science Edition(辽宁师范大学学报,自然科学版) [J] , 2003 , 26(4) : 389—391
- [10] Chen L. M. , Liu G. C. , Liu Y. N. , *et al.* . Journal of Materials Processing Technology[J] , 2008 , 198 : 129—133
- [11] HE Xiao-Ming(何晓明) , ZHANG Lian-Han(张连翰) , CHEN Guang-Zhu(陈光珠) , *et al.* . Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报) [J] , 2008 , 37(3) : 514—518

Synthesis and Luminescent Properties of $\text{YVO}_4:\text{Sm}^{3+}$ Red Phosphor by Molten Salt Synthesis Method

LIU Rong^{1,2,3} , LIANG Yu-Jun^{1,2} * , WU Xiao-Yong^{1,2} , LI Yong-Zhou^{1,2} , GONG Yan-Sheng^{1,2}

(1. Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education ,

2. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering , China University of Geosciences , Wuhan 430074 , China ;

3. School of Chemical and Environmental Engineering , Hubei University for Nationalities , Enshi 445000 , China)

Abstract Luminescent materials $\text{YVO}_4:\text{Sm}^{3+}$ were successfully prepared using NaNO_3 as the molten salt by molten salt synthesis(MSS) method. The phosphors obtained were treated with different calcination temperatures and doping concentrations to get better luminescent properties. The uniformity of phase of Sm^{3+} doped YVO_4 phosphor was checked by X-ray diffraction(XRD) technique. In addition, the dependence of the luminescence intensity on doping concentrations and annealing temperatures were discussed. The results show the characteristic emissions of the doped rare earth ions(Sm^{3+}) in YVO_4 hosts. The emission at 647 nm due to $^4G_{5/2}-^6H_{9/2}$ transition of Sm^{3+} ions was improved drastically by MSS method than other methods. All samples show red emission and the best red light emission is observed with $\text{YVO}_4:\text{Sm}^{3+}$ (Sm^{3+} molar fraction 1%) after calcinated at 500 °C for 5 h.

Keywords $\text{YVO}_4:\text{Sm}^{3+}$; Molten salt synthesis method ; Luminescent material ; Samarium ion

(Ed. : S, I)