

文章编号: 1000-7032(2010)01-0064-05

# 水热法制备 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的热处理及其发光性能

左银艳, 令维军, 张 凤, 高 辉, 王育华

(天水师范学院 物理学与信息科学学院功能分子与超快光子研究所, 甘肃 天水 741000)

**摘要:** 用水热法制备的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  分别在  $400 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  下进行热处理, 研究了所得样品的结构及其发光性能。实验结果表明: 所得样品都为单相结构, 随着热处理温度的升高, 样品的结晶度变好, 颗粒变大。在紫外光谱范围,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的激发光谱由  $\text{VO}_4^{3-}$  的吸收带和  $\text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移带组成。在真空紫外(VUV), 激发光谱由基质吸收,  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{O}^{2-}$  的电荷迁移带组成。发射光谱均为  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J (J=1, 2, 4)$  跃迁。紫外和真空紫外激发下, 样品的发光强度比未经过热处理的样品有显著增强, 归因于样品的结晶度的提高和  $\text{OH}^-$ 、 $\text{VO}_4^{3-}$  等发光猝灭离子的去除。

**关键词:** 水热法; 发光粉; 热处理

**中图分类号:** O482.31

**PACS:** 78.55. Hx

**PACC:** 3250F; 7855

**文献标识码:** A

## 1 引 言

$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  由于具有较高的色纯度和较强的发光强度, 是一种很好的 PDP 用红色发光粉<sup>[1,2]</sup>,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  的制备方法有很多种, 如高温固相法<sup>[3]</sup>、水热法<sup>[4]</sup>、共沉淀法<sup>[5]</sup>等, 每种方法都有其优缺点。其中用水热法制得的样品有很好的形貌, 但由于制备过程是在低温下进行的, 结晶度一般会比较低, 而样品的结晶度将会影响其发光强度。文献[6]报道用水热法在不同的 pH 值下制备  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , 结果表明: 当 pH 值为 7 时, 样品为球形并且发光强度最强。在此基础上, 本文对 pH 为 7 时制备的  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  分别在不同温度下进行了热处理。由于我们制备的样品里面含有  $\text{OH}^-$ , 而能把  $\text{OH}^-$  除去的温度大约为  $450\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[7]</sup>, 所以热处理的温度是从  $400\text{ }^\circ\text{C}$  开始的。

## 2 实 验

初始原料:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (99%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%), 用分析天平准确称量, 将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  用浓硝酸溶解,  $\text{V}_2\text{O}_5$  用浓盐酸溶解后两者混合, 用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节 pH 值为 7, 放入 30 mL 反应釜中。在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 10 h 后, 将产物

分离, 制得产物  $\text{YVO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ 。分别在  $400 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h。用日本理学 Rigaku D/MAX-2400 型转靶多晶 X 射线衍射仪测量荧光材料的物相。采用日本日立的 S-4800 扫描电子显微镜观测样品的形貌。用 FLS920T 型荧光分光光度计和 VM504 真空紫外单色仪在室温下测量紫外和真空紫外区的激发和发射光谱。并用水杨酸钠对激发光谱进行校正, 用最小二乘法计算了晶胞参数。所有测量均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

图 1 给出了不同热处理温度下所得样品的 XRD 图, 样品均为单相结构、四方晶系, 将其指标化。与标准卡片 17-034 相一致。当热处理温度为  $400 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  时, 样品的颜色为白色, 但是当热处理温度达到  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 样品的颜色变为深黄色。原因是  $\text{YVO}_4$  在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时发生反应  $8\text{YVO}_4 \rightarrow \text{Y}_8\text{V}_2\text{O}_{17} + 3\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[8]</sup>,  $\text{YVO}_4$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  混合在一起, 使原料显示黄色, 但  $\text{V}_2\text{O}_5$  的量很少, 在 X 射线粉末衍射图上, 黄色料与白色料并没有明显差别。图 2 给出了衍射峰强度(结晶度)和晶粒大小随着热处理温度的升高的变化曲线。从图中可以看出, 随着热处理温度的升高, 结晶度是逐渐提高

收稿日期: 2009-06-16; 修订日期: 2009-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(60878020)资助项目

作者简介: 左银艳(1981-), 女, 山东青州人, 主要从事 VUV 发光材料的研究。

E-mail: zuoyinyan@163.com

的。根据 XRD 谱,由谢乐公式  $d = \frac{0.89\lambda}{B\cos\theta}$  (其中  $\lambda$  为 X 射线的波长,  $B$  为衍射峰的半峰全宽,  $\theta$  为角度), 可计算出样品的粒径。对于温度在 400 ~ 900 °C 热处理后的样品, 计算所得晶粒大小分别为 40.9, 52.6, 52.7, 73.7, 80.9, 105.0 nm。表明在热处理的过程中, 随着温度的升高, 晶体颗粒是逐渐增大的。400 ~ 800 °C 热处理后, 样品都为球状, 只是颗粒大小不同, 图 3 给出了热处理之前和经过 800 °C 热处理后样品的 SEM 图, 从中可以看出, 热处理后晶体颗粒比热处理之前明显增大, 与 XRD 图一致。

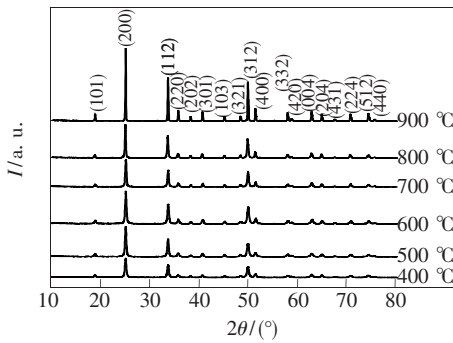


图 1 不同热处理温度所得样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectra of samples heat-treated at different temperature

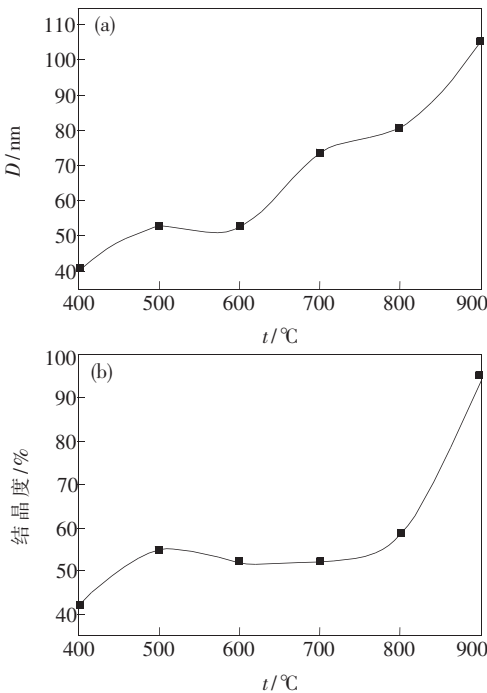


图 2 不同热处理温度下所得样品的晶粒大小(a)和结晶度(b)

Fig. 2 The size magnitude (a) and crystallinity (b) of samples heat-treated at different temperature

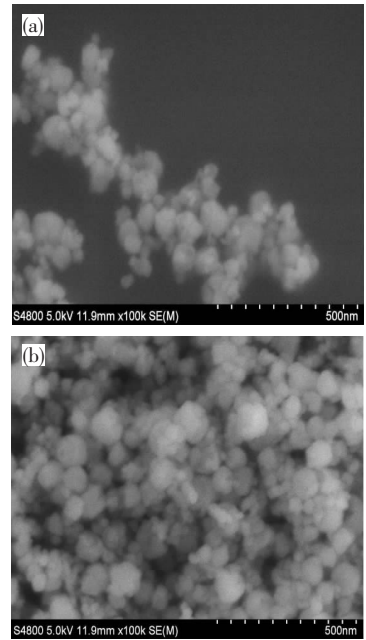


图 3 (a) 未经过热处理的和 (b) 经过 800 °C 热处理的  $Y_{0.95}VO_4:0.05Eu^{3+}$  样品的 SEM 图

Fig. 3 SEM micrograph of samples  $Y_{0.95}VO_4:0.05Eu^{3+}$  before (a) and (b) heat-treatment at 800 °C

pH 值为 7 时所制备的  $Y_{0.95}VO_4:0.05Eu^{3+}$  样品, 在 400 ~ 800 °C 进行热处理前后, 其紫外波段的激发光谱是一致的。图 4 给出了  $Y_{0.95}VO_4:0.05Eu^{3+}$  未经过热处理和在 800 °C 热处理样品的激发光谱。由图中可以看出, 监控波长为 619 nm 下, 激发光谱是由峰值为 260 nm 左右的宽激发峰和峰值为 395 nm 的尖激发峰组成的。分别归属为  $VO_4^{3-}$  的吸收带,  $Eu^{3+}$  的电荷迁移带和  $Eu^{3+}$  的  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  跃迁<sup>[6]</sup> 的重叠。通过比较可以看到, 二者的激发光谱形状并没有发生明显的变化, 经过

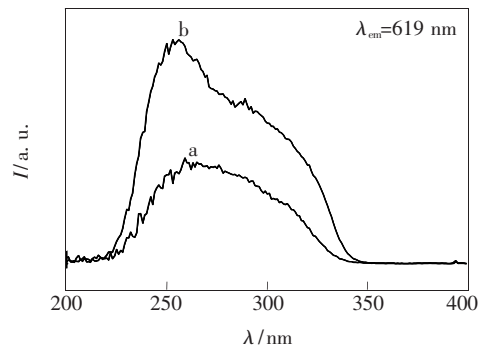


图 4  $Y_{0.95}VO_4:0.05Eu^{3+}$  的激发光谱, (a) 未经过热处理样品; (b) 800 °C 热处理下的样品。

Fig. 4 Excitation spectra of  $Y_{0.95}VO_4:0.05Eu^{3+}$  sample before (a) and after (b) heat-treatment at 800 °C

热处理的样品激发峰的强度比未经过热处理样品的激发峰要强得多。

图 5 给出了热处理后  $\text{YVO}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$  在 254 nm 紫外光激发下的发射光谱图。经过不同温度热处理后发射光谱基本一致, 峰值分别是位于 594, 619, 700 nm 的  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射, 分别归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j = 1, 2, 4)$  跃迁。其中 619 nm 的发射最强。从图中可以看出, 在 400 ~ 800 °C 范围内, 随着热处理温度的升高, 紫外激发下发光强度是逐渐增强的。因为水热法制得样品是在较低温度下生成的, 从而导致所得样品的结晶度较低, 颗粒较小, 并且表面存在少量的  $\text{OH}^-$  和  $\text{VO}_4^{3-}$ , 会导致发光猝灭。经过热处理之后样品的结晶度提高, 颗粒增大, 而且高温条件下有利于除去  $\text{OH}^-$  和  $\text{VO}_4^{3-}$ , 从而提高发光强度。紫外激发下, 经过比较可知, 800 °C 热处理下所得样品的发光强度比未经过热处理的强度提高了 90%。

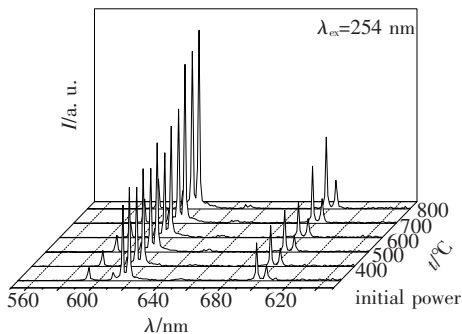


图 5 不同热处理温度下所得  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4: 0.05\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4: 0.05\text{Eu}^{3+}$  heat-treated at different temperature

图 6 给出了  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4: 0.05\text{Eu}^{3+}$  在未处理之前和在 800 °C 下热处理后样品的真空紫外激发光谱。真空紫外区, 激发光谱由峰值为 156 nm 左右和 200 nm 左右的激发峰组成。峰值为 200 nm 的激发峰归属于  $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  的电荷迁移带<sup>[10]</sup>。与没有经过热处理的  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4: 0.05\text{Eu}^{3+}$  相比, 激发光谱的峰形没有明显变化, 激发强度显著增强。

图 7 为  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4: 0.05\text{Eu}^{3+}$  经过不同温度热处理所得样品在 147 nm 激发下的发射光谱。发射光谱的峰形和紫外激发下的发射光谱的峰形一致, 分别归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j = 1, 2, 4)$  跃迁。从图中可以看出, 随着热处理温度的逐渐升高, 真空紫外激发下样品的发光强度也是逐渐增

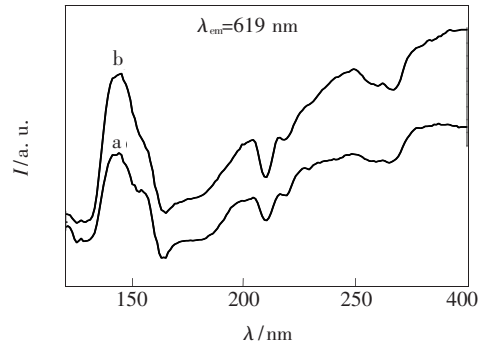


图 6  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4: 0.05\text{Eu}^{3+}$  的激发光谱图, (a) 未经过热处理样品; (b) 800 °C 热处理下的样品。

Fig. 6 Excitation spectra of  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4: 0.05\text{Eu}^{3+}$  samples, before (a) and after (b) heat-treatment at 800 °C.

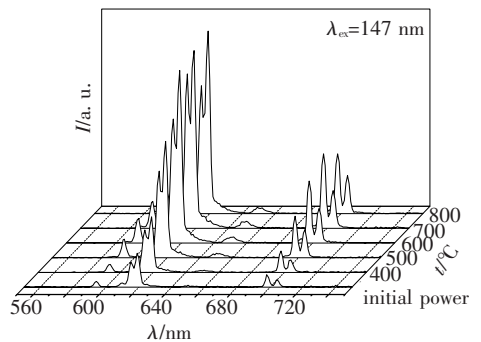


图 7 不同温度热处理所得  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4: 0.05\text{Eu}^{3+}$  样品真空紫外激发下的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4: 0.05\text{Eu}^{3+}$  heat-treated at different temperature under VUV excitation

强的。原因和紫外激发下的发射光谱的变化相类似: 随着热处理温度的升高, 结晶度提高, 颗粒增大, 表面存在的  $\text{OH}^-$  和  $\text{VO}_4^{3-}$  逐渐减少。800 °C 热处理样品的发光强度比未经过热处理一样的提高了 95%。

## 4 结 论

用水热法在 pH 值为 7 时制备了  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4: 0.05\text{Eu}^{3+}$ , 分别在 400 ~ 800 °C 下进行热处理。热处理后样品在紫外和真空紫外的激发和发射光谱与未经热处理的样品是一致的, 但发射强度随着热处理温度的升高而增强。所得样品的结晶度逐渐提高, 颗粒增大, 表面存在的  $\text{OH}^-$  和  $\text{VO}_4^{3-}$  逐渐减少, 样品的发光强度逐渐增强。经过热处理后, 紫外和真空紫外激发下样品的发光强度比未经热处理的样品分别提高了 90% 和 95%。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Huignard A, Gacoin T, Boilot J P. Synthesis and luminescence properties of colloidal  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(4):1090-1094.
- [ 2 ] Li Bo, Shen Leijun, Zhou Yongbo, *et al.* Luminescent properties of  $\text{YVO}_4 \cdot x\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(6):758-762 (in Chinese).
- [ 3 ] Kang J H, Im W B, Lee D C, *et al.* Correlation of photoluminescence of  $(\text{Y}, \text{Ln})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  and  $\text{La}$ ) phosphors with their crystal structures [J]. *Solid State Commun.*, 2005, **133**(10):651-656.
- [ 4 ] Riwozki Km, Haase M. Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles:  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$ ) [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**(5):10129-10135.
- [ 5 ] Lai Huashang, Chen Baojiu, Xu Wu, *et al.* Synthesis and luminous characteristics of  $(\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4):\text{Eu}^{3+}$  phosphors for PDP [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2005, **25**(12):1929-1932 (in Chinese).
- [ 6 ] Wang Y H, Zuo Y Y. Luminescence properties of nanocrystalline  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  under UV and VUV excitation [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2006, **41**(11):2147-2153.
- [ 7 ] Zhang J C, Wang Y H, Guo X. VUV-excited photoluminescence dependent on thermal treatment of  $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  derived by hydrothermal process [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**:980-983.
- [ 8 ] Zhu Yuemei, Lin Bo. Raw material synthesis of  $\text{YVO}_4$  birefringent crystal and investigation on the optimum conditions [J]. *J. Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2001, **30**(1):73-74 (in Chinese).
- [ 9 ] Zhang Qingli, Shi Chaoshu. Study of vacuum ultraviolet and ultraviolet excitation spectra of  $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  [J]. *J. Chin. Rare Earths Soc.* (中国稀土学报), 2001, **19**(1):1-4 (in Chinese).
- [ 10 ] Berkowitz J K, Olsen J A. Investigation of luminescent materials under ultraviolet excitation energies from 5 to 25 eV [J]. *J. Lumin.*, 1991, **50**(2):111-121.

## Photoluminescence Properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor after Thermal Treatment

ZUO Yin-yan, LING Wei-jun, ZHANG Feng, GAO Hui, WANG Yu-hua

(Departmental of Function Molecule and Ultrafast Photon, School of Physics and  
Information Science, Tianshui Normal School, Tianshui 741000, China)

**Abstract:**  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  was successfully synthesized by hydrothermal method, and was further thermally treated at 400 ~ 800 °C, respectively. Their crystal structure, SEM(scanning electron microscope) images and luminescence properties were obtained in room temperature. XRD showed that  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  was formed with good single phase, and when the temperature changes in 400 ~ 800 °C, the crystallinity is higher and higher, and the crystal grain become bigger and bigger than untreated sample. SEM images also indicated the grain of the sample after treatment is bigger than that of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  before treatment. In the UV range, the excitation band is composed of a broad band with the maximum at about 260 nm and a sharp band with the maximum at about 395 nm. The peak of 260 nm is assigned to the overlap of  $\text{VO}_4^{3-}$  ion and  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  charge transfer band absorption; the peak at 395 nm is due to  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  transition of  $\text{Eu}^{3+}$ . In the VUV range, the excitation band was composed of a strong broad band at about 156 nm and a broad band at about 200 nm. The peak of 156 nm could be assigned to the absorption band of host, and the peak of 200 nm is assigned to the charge transfer band of  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ . After 200 nm, the shape of absorption spectrum is similar to the UV excitation spectra. under 254 nm excitation, the  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphor exhibits the well-known  $\text{Eu}^{3+}$  emission, which

makes up of several sharp lines of  $\text{Eu}^{3+}$ , namely the  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  transitions, respectively, the dominated emission peak is  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  at 619 nm under 147 nm excitation, their emission spectra are consistent with that under 254 nm excitation. With the temperature increasing in 400 ~ 800 °C, the emission intensity of samples is improved because of the higher crystallinity, bigger grain, and removing of  $\text{OH}^-$  and  $\text{VO}_4^{3-}$  which can quench the luminescence. Under 254 nm and 147 nm excitation, the emission intensity of the sample thermally treated at 800 °C is improved 90% and 95% comparing with the untreated sample, respectively. It was indicated that 800 °C is the best thermal treatment temperature.

**Key words:** hydrothermal method; phosphor; thermal treatment

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55. Hx

**PACC:** 3250F; 7855

**Document code:** A

Received date: 2009-06-16

## 欢迎订阅 欢迎投稿 《光学 精密工程》(月刊)

《光学 精密工程》是中国仪器仪表学会一级学术期刊,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,科学出版社出版。由国内外著名科学家任顾问,陈星旦院士任编委会主任,国家科技部副部长曹健林博士担任主编。

《光学 精密工程》坚持学术品位,集中报道国内外现代应用光学、光学工程技术、光电工程和精密机械、光学材料、微纳科学与技术、医用光学、先进加工制造技术、信息与控制、计算机应用以及有关交叉学科等方面的最新理论研究、科研成果和新技术。本刊自 2007 年起只刊发国家重大科技项目和国家自然科学基金项目及各省、部委基金项目资助的论文。《光学 精密工程》竭诚欢迎广大作者踊跃投稿。

### 本刊获奖:

中国精品科技期刊  
中国科学技术协会择优支持期刊  
中国百种杰出学术期刊  
第一届北方优秀期刊  
吉林省双十佳期刊

### 国际检索源:

《美国工程索引》(EI Compindex)  
《美国化学文摘》(CA)  
《英国 INSPEC》(SA)  
《俄罗斯文摘杂志》(PЖ)  
《美国剑桥科学文摘》(CSA)

### 国内检索源:

中国科技论文统计源期刊	中文核心期刊要目总览(北大)
中国学术期刊(光盘版)	中国学术期刊综合评价数据库
万方数据系统数字化期刊	中国光学与应用光学文摘
台湾华艺中文电子期刊网	中国科学期刊全文数据库
中国科学引文数据库	中国光学文献数据库
中国物理文献数据库	中国学术期刊文摘
中国期刊网	中国物理文摘

地 址: 长春市东南湖大路 3888 号

《光学 精密工程》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431)86176855

传 真: (0431)84613409

E-mail: gxjmgc@ciomp.ac.cn

gxjmgc@sina.com

http://www.opee.net

国内邮发代号: 12-166

国外发行代号: 4803BM

定 价: 50.00 元/期

帐 户: 中国科学院长春光学  
精密机械与物理研究所

银 行: 中行吉林省分行营业部

帐 号: 220801471908091001