

EuVO₄ 的制备与发光性能的研究

娜米拉^{1, 2}, 王喜贵², 郑学仿^{1*}, 敖翠华², 康译友²

1 大连大学, 辽宁省生物有机化学重点实验室, 辽宁 大连 116622
2 内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010022

摘要 利用固相反应法制备了 EuVO₄ 样品, 利用 X 射线衍射, 傅里叶红外光谱, 激发光谱与发射光谱等测试手段对其粉末的晶型、结构、发光性质进行了研究。XRD 结果表明, 随着反应温度的升高, V₂O₅ 和 Eu₂O₃ 在 600 °C 左右开始反应, 700 °C 左右反应基本完成, 生成物属四方晶系, 与 EuVO₄ 标准图谱一致, 说明固相反应主产物是 EuVO₄; 红外光谱证明, V=O 键的伸缩振动变弱, 并向低波数移动, O—V—O 的反对称伸缩振动明显增强; 激发光谱的主要变化是 Eu—O 电荷迁移带随着反应温度的升高而消失, 产生出强度很强的 323 nm 处的 ⁷F₀—⁵H₃ 跃迁; 发射光谱结果表明, 随着 V₂O₅ 和 Eu₂O₃ 向 EuVO₄ 转变, 最佳激发波长也由 275 nm 逐渐向 323 nm 移动, 同时出现了 467, 592 和 616 nm 处的发射峰。它们分别归属于 VO₄³⁻ 的蓝色发射、Eu³⁺ 的磁偶极跃迁和电偶极跃迁, 实现了同一物质同时产生蓝色荧光和红色荧光, 而且 VO₄³⁻ 对 Eu³⁺ 的发光有较好的促进作用。

关键词 固相反应法; EuVO₄; 发光性质

中图分类号: O614.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0887-04

引 言

稀土元素具有独特的 4f 亚层电子结构, 使其具有十分丰富的光、电、磁学等性质, 在现代科技、高新技术产业及人类密切相关的各个方面得到了广泛应用^[1]。

近年来对三基色荧光粉的研究报道比较多, 这些荧光粉中通常以 Eu³⁺ (λ_{max} 约 610 nm) 作为三基色红粉的发光中心, 以 Tb³⁺ (λ_{max} 约 545 nm) 作为三基色绿粉的发光中心; 如 YVO₄: Eu³⁺, Y₂O₂S: Eu³⁺, Y₃Al₅O₁₂: Tb³⁺, InBO: Tb³⁺ 等^[2], 但作为三基色蓝色发光中心, 在电子显像管 (CRT) 用荧光粉中还没有适当的稀土材料。现在使用的是 ZnS: Ag⁺^[2]; 只是在荧光灯用荧光粉中使用了 Eu²⁺ 为蓝色发光中心, 如 Sr₂P₂O₇: Eu²⁺ 等^[2]。所以开发优良的蓝色荧光粉是发光材料研究的一个重要领域, 而 VO₄³⁻ (λ_{max} 约 450 nm) 正好能发出蓝色荧光^[3, 4]。

本文利用固相反应法制备了具有良好热稳定性和化学稳定性的 EuVO₄ 样品。利用 X 射线衍射, 傅里叶变换红外分光光度, 荧光光谱等分析手段研究了 EuVO₄ 的结构、发光性能及 Eu³⁺ 与 VO₄³⁻ 之间的能量传递关系。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

X 射线粉末衍射仪 (D8 Advance 型, Bruker Germany 射线源为 CuKα, 0.154 6 nm, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA); PE-M1730 傅里叶变换红外分光光度计, 扫描 4 次, 分辨率 4 cm⁻¹; 日本日立公司 F4500 型 Fluorescence Spectrophotometer, 以 150 W 的 Xe 灯作为激发源, 入射和出射狭缝均为 5.0 mm, 扫描速度 240 nm·min⁻¹, 光电倍增管电压 400 V。

1.2 样品的制备

Eu₂O₃ (≥99.99%, 包头稀土研究院), V₂O₅ (99%, 化学纯)。样品的制备采用固相反应法, 按一定的摩尔比准确称取相应量的 V₂O₅ 和 Eu₂O₃ 的固体粉末, 在玛瑙研钵中充分研磨后装入陶瓷坩埚, 在高温炉中 100~1000 °C 分段焙烧, 间隔 100 °C 焙烧时间均为 2 h。所得样品冷却至室温后重新粉碎研磨, 测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同焙烧温度下样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。

收稿日期: 2007-10-28, 修订日期: 2008-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20871024), 辽宁省优秀人才培养计划项目 (RG04-10) 和辽宁省高校创新团队项目 (2006T002) 资助

作者简介: 娜米拉, 女, 1978 年生, 内蒙古师范大学化学与环境科学学院讲师 e-mail: namila@imnu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: dlxfzheng@163.com

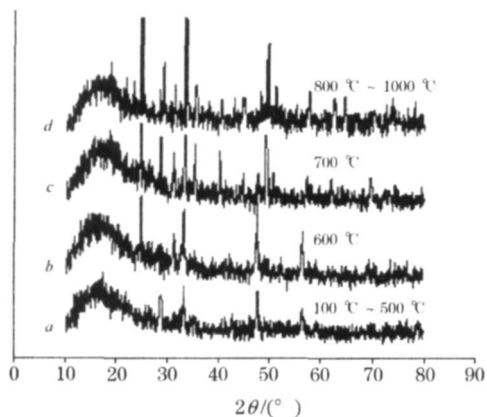


Fig 1 XRD pattern of sample EuVO_4

100~500 °C 条件下热处理样品的 XRD 图基本一致, 如图 1a, 图中呈现 4 个特征峰, 分别属于 V_2O_5 和 Eu_2O_3 , 可判断样品没有形成晶体 EuVO_4 。

图 1b 是 600 °C 热处理样品 XRD 图, 与图 1a 相比有了一些变化, 除了具有 V_2O_5 和 Eu_2O_3 的特征峰外, 还产生的一些新峰, 说明此温度下样品开始向 EuVO_4 转变, 属于混晶状态, 处于过渡结构。

图 1(c 和 d) 是 700 和 800~1000 °C 条件下制成的样品的 XRD 图, 700~1000 °C 的 XRD 图谱基本相同, 分别与 EuVO_4 的标准图谱 (PDF No. 15-0809) 符合的很好, 没有杂相衍射峰出现, 属于四方晶系 ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)^[5]。而且从 700 °C 开始这些衍射峰随温度的升高越来越强, 证明 EuVO_4 晶体 700 °C 已经形成, 并且它的热稳定性和化学稳定性很好, 而且在 1000 °C 热处理时晶型没有发生改变。

2.2 IR 分析

图 2a 为 V_2O_5 原料的红外光谱图。各吸收峰的归属为: 1020 cm^{-1} 为 $\text{V}=\text{O}$ 键的伸缩振动, 强吸收, 代表 V_2O_5 晶体的特征吸收, 结构中含有 4 个 $\text{V}=\text{O}$ 双键; 827 cm^{-1} 为 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 的反对称伸缩振动, 强峰; 560 cm^{-1} 为 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 的对称伸缩振动^[6-8], 强峰。这些振动都与 V_2O_5 的结构分析一致, 是 V_2O_5 的特征谱带, 480 cm^{-1} 为 V_2O_5 的骨架振动, 中强。

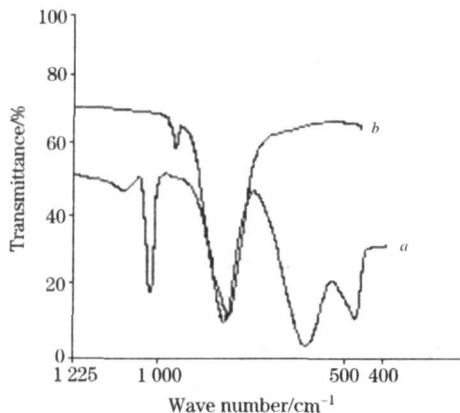


Fig 2 IR spectrum of V_2O_5 and EuVO_4

当反应生成 VO_4^{3-} 后, 其 IR 图变为如图 2b。 VO_4^{3-} 生成的使 $\text{V}=\text{O}$ 双键的数目和双键性能减弱, 所以 IR 图中 $\text{V}=\text{O}$ 键的伸缩振动明显变弱, 并向低波数移动, 变为 946 cm^{-1} , 而 $\text{O}-\text{V}-\text{O}$ 的振动明显增强, 在 824 cm^{-1} 处出现很强的 $\text{O}-\text{V}-\text{O}$ 反对称振动吸收, 由于结构的关系对称振动的吸收变的很弱, 在谱图中已找不到了。从红外光谱分析看, 700 °C 以上热处理样品都生成了 EuVO_4 。

2.3 激发与发射光谱分析

2.3.1 激发光谱分析

图 3a 为 500 °C 以下制备样品的激发光谱图, 监测波长为 617 nm, 此时 V_2O_5 与 Eu_2O_3 没有发生反应。从图中可看出, 在 230~288 nm 之间有一弱的宽峰, 可归属于 Eu_2O_3 中的 $\text{Eu}-\text{O}$ 迁移带^[9]; 398 nm 处的弱峰归属于 ${}^7F_0-{}^5L_6$ 跃迁; 468 nm 处的弱峰归属于 ${}^7F_0-{}^5D_2$ 跃迁^[10]。从图中可看出这些跃迁都十分弱。

图 3b 为 600 °C 制备样品的激发光谱图, 监测波长为 617 nm。从前面结构测定可知, 此时是 V_2O_5 与 Eu_2O_3 反应生成 EuVO_4 的过渡过程, 反应体系中可能存在 V_2O_5 , Eu_2O_3 , EuVO_4 。从图中可看出, 312 nm 处的峰归属于 ${}^7F_0-{}^5H_3$ 跃迁; 396 nm 处弱峰归属于 ${}^7F_0-{}^5L_6$ 跃迁; 465 nm 处的弱峰归属于 ${}^7F_0-{}^5D_2$ 跃迁。与 500 °C 以下制备样品相比的主要变化是, 230~288 nm 之间的 Eu_2O_3 的 $\text{Eu}-\text{O}$ 迁移带没有观察到, 出现了 312 nm 的 ${}^7F_0-{}^5H_3$ 跃迁。

图 3c 为 700~1000 °C 制备样品的激发光谱图, 监测波长为 617 nm。根据前面的结构分析判断, 此样品已全部转变为 EuVO_4 。从图中可看出, 323 nm 处的跃迁明显增强, 仍归属于 ${}^7F_0-{}^5H_3$ 跃迁; 其他范围出现的跃迁分别归属于: 361 nm (${}^7F_0-{}^5D_4$), 382 nm (${}^7F_0-{}^5L_7$), 395 nm (${}^7F_0-{}^5L_6$), 417 nm (${}^7F_0-{}^5D_3$), 465 nm (${}^7F_0-{}^5D_2$)。

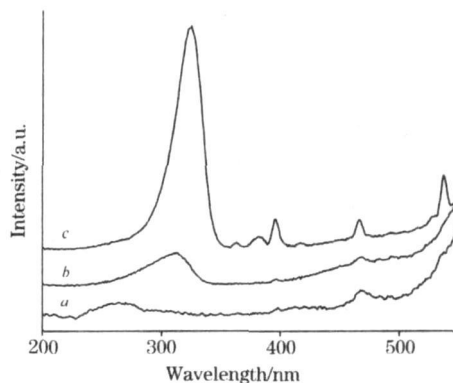


Fig 3 Excitation spectra of sample at different temperatures

从不同反应温度下激发光谱分析看, 随着反应温度的升高, V_2O_5 和 Eu_2O_3 在 600 °C 左右开始反应, 从结构分析看, 700 °C 反应基本完成, 主要生成 EuVO_4 , 激发光谱的主要变化是 $\text{Eu}-\text{O}$ 电荷迁移带随着反应温度的升高而消失, 产生出强度很强的 323 nm 处的 ${}^7F_0-{}^5H_3$ 跃迁。

2.3.2 发射光谱分析

图 4a 为 500 °C 以下制备样品的发射光谱图, 激发波长选择 275 nm。从图中可看出在 510~595 nm 之间有一宽发射

峰,属于材料背景发射^[4];在610 nm有一弱发射峰,归属于Eu³⁺的⁵D₀-⁷F₂电偶极跃迁^[10-14]。从前面的结构分析看,此时体系没有发生反应,产生的发射主要是原料Eu₂O₃的发射。

图4(b1)为600℃下制备样品的发射光谱图,激发波长选择275 nm,从图中可看出没有任何发射峰出现。当选用312 nm为激发波长时,则产生的发射见图4(b2),在380~580 nm之间产生一个宽峰,最大发射峰有两个位置,一个在

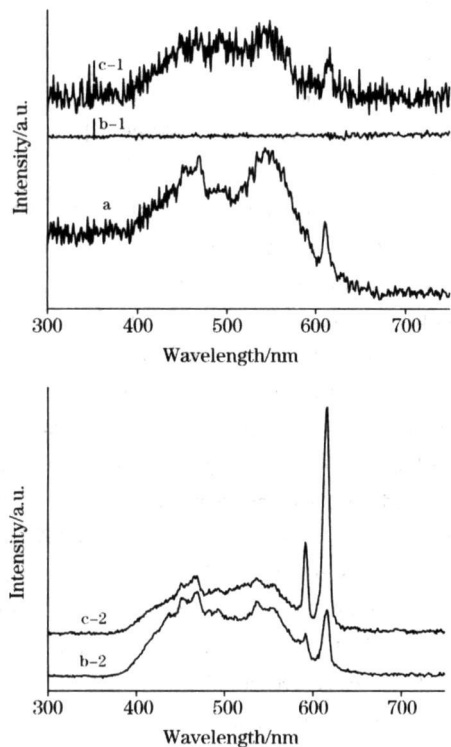


Fig 4 Emission spectra of sample at different temperatures

467 nm处,一个在537 nm处。467 nm处应归属于VO₄³⁻的蓝色发射^[4];537 nm处仍为背景发射。同时在592和616 nm产生发射峰,归属于Eu³⁺的⁵D₀-⁷F₁磁偶极跃迁和⁵D₀-⁷F₂的电偶极跃迁^[10-14]。从前面结构分析知,此时体系处于由V₂O₅和Eu₂O₃向EuVO₄转变的过渡阶段,发射光谱分析也证明了这一点。另外,随着V₂O₅和Eu₂O₃向EuVO₄的转变,最佳激发波长由275 nm向312 nm转变。

图4(c1)为1000℃下制备样品的发射光谱图,激发波长为275 nm,从图中可看出没有任何发射。当选用323 nm为激发波长时,产生出强的发射,见图4(c2),在380~580 nm范围内产生一个宽峰,其中最大发射有两个位置,一个在467 nm,归属于VO₄³⁻的蓝色发射;一个在534 nm,仍为背景发射。同时592 nm处的Eu³⁺的磁偶极跃迁和616 nm处的电偶极跃迁的强度明显增强。

2.3.3 Eu³⁺与VO₄³⁻之间的能量转移

对于EuVO₄而言,VO₄³⁻的λ_{max}约在467 nm处,而Eu³⁺的λ_{max}约在616 nm处。从能量的角度推断,二者能量相差较大,应不利于能量的传递,但从Eu³⁺的发光强度分析,VO₄³⁻对Eu³⁺的发光有很好的促进作用,这间接地说明VO₄³⁻与Eu³⁺间存在着相互作用,即VO₄³⁻对Eu³⁺可能仍有传能作用。

3 结论

采用固相反应法以V₂O₅和Eu₂O₃为原料制备了粒度均匀的EuVO₄,EuVO₄晶体在700℃左右形成,且具有很高的热稳定性和化学稳定性。发射光谱研究发现,在同一样品中,产生出467 nm处的VO₄³⁻的蓝色荧光和616 nm处的Eu³⁺的红色荧光,并且证明VO₄³⁻对Eu³⁺的发光有较好的促进作用。

参 考 文 献

- [1] LI Jianyu(李建宇). Rare Earth Luminescent Materials and Application(稀土发光材料及其应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2003. 1.
- [2] ZHENG Ziqiao, LI Hongying(郑子樵,李红英). Rare Earth Functional Materials(稀土功能材料). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2003. 175.
- [3] LAI Huasheng, CHEN Baojiu, XU Wu, et al(赖华生,陈宝玖,许武,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 1929.
- [4] XU Xurong, SU Mianzeng(徐叙稼,苏勉曾). Luminescence and Luminescent Materials(发光学与发光材料). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2004. 4, 131, 674.
- [5] ZHOU Gongdu, DUAN Lianyun(周公度,段连运). Foundation of Structural Chemistry(结构化学基础). Beijing: Beijing University Press(北京:北京大学出版社), 1995. 9, 345.
- [6] LI Li, CHEN Wen, ZHU Quanyao, et al(李澧,陈文,竹泉晓,等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2004, 21(5): 872.
- [7] LAI Keqiang, WANG Yilei, YANG Fan, et al(赖克强,王一蕾,杨帆,等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2006, 64(14): 1456.
- [8] WANG Lin, WANG Gengchao, LI Xingwei, et al(王琳,王庚超,李星纬,等). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2004, 17(3): 437.
- [9] YU Xianmiao, HUANG Lilei, FU Yabin, et al(俞仙妙,黄莉蕾,付晏彬,等). Journal of China Jiliang University(中国计量学院学报), 2005, 16(4): 317.
- [10] GU Mu, QIU Longqing, LIU Xiaolin, et al(顾牡,邱隆清,刘小林,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析),

2005, 25(8): 1190.

- [11] Binnemans K, Van Deun R, Gorller Walrand C, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 238: 11.
- [12] Magyar A P, Silversmith A J, Brewer K S, et al. *Journal of Luminescence*, 2004, 108: 49.
- [13] WANG Xi gui, WU Hong-ying, XIE Da tao, et al(王喜贵, 吴红英, 谢大弢, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(2): 270.
- [14] Fragoso Wallace D, Celso de Mello Donega, Longo Ricardo L. *Journal of Luminescence*, 2003, 105: 97.

Preparation and Luminescence Properties of EuVO_4

Namila^{1, 2}, WANG Xi gui², ZHENG Xue fang^{1*}, AO Cui hua², KANG Yi you²

1. Liaoning Key Lab of Bio Organic Chemistry, Dalian University, Dalian 116622, China

2. Chemistry and Environmental Science College of Inner Mongolian Normal University, Huhhot 010022, China

Abstract The material of EuVO_4 was prepared by solid state reaction, and the structure, crystal form and luminescence properties of the material were characterized by X ray diffraction spectrum, infrared spectrum analysis, excitation spectrum and emission spectrum, respectively. XRD was measured at different annealing temperature and the results indicate that V_2O_5 and Eu_2O_3 began to react around 600 °C, and the reaction almost finished at 700 °C with the component of product being EuVO_4 . The product is in tetragonal crystallographic structure, consistent with crystal EuVO_4 . So the high purity of EuVO_4 was obtained and was stable at high temperature and in chemistry environment. The IR analysis shows that the $\text{V}=\text{O}$ bond stretching vibration became weaker, and moved towards low wavelength. However, the $\text{O}-\text{V}-\text{O}$ bond of asymmetrical stretching vibration increased remarkably. We also found that the product transferred to EuVO_4 after annealed at 700 °C. In excitation spectrum (the monitoring wavelength is 617 nm), the $\text{Eu}-\text{O}$ charge transportation band disappeared with increasing temperature, and the strong band at 323 nm is corresponding to ${}^7F_0-{}^5H_3$ transition of europium ion. And the other bands at 361, 382, 395, 417 and 465 nm are corresponding to ${}^7F_0-{}^5D_4$, ${}^7F_0-{}^5L_7$, ${}^7F_0-{}^5L_6$, ${}^7F_0-{}^5D_3$ and ${}^7F_0-{}^5D_2$ transition of europium ion respectively. The excitation spectra at different annealing temperature approved the formation temperature of EuVO_4 again. The emission spectra were excited at 275 nm, indicating that with the inversion of V_2O_5 and Eu_2O_3 to EuVO_4 , the excitation wavelength changed from 275 to 323 nm. Stimulatingly, the appearance of the bands at 467, 592 and 616 nm was corresponding to blue transition of VO_4^{3-} ion, magnetic dipole transition ${}^5D_0-{}^7F_1$ and electric dipole transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ of europium ion at 592 and 616 nm, respectively. The authors obtained the material with both blue light and red light. And we found that VO_4^{3-} sensitized the luminescence intensity of europium ion remarkably.

Keywords Solid state reaction; EuVO_4 ; Luminescence properties

(Received Oct. 28, 2007; accepted Feb. 2, 2008)

* Corresponding author