文章编号:1000-2367(2017)03-0084-07

DOI:10.16366/j. cnki.1000-2367.2017.03.012

二次煅烧制备铕掺杂钇铝石榴石粉体及其 荧光性能

孙凌云1,王显威1,尚军1,胡鹏1,2,王小二1

(1.河南师范大学物理与材料科学学院,河南新乡453007;2. 焦作大学化工与环境工程学院,河南焦作454000)

摘 要:采用溶胶-凝胶法制备 Eu³⁺掺杂 Y₃ Al₅ O₁₂ 的红色荧光粉,以不同的温度煅烧发现,在 700 ℃煅烧的样品为非晶,已开始出现荧光性能,到 1000 ℃时出现 Y₃ Al₅ O₁₂ 纯相,随着煅烧温度的升高,样品的结晶度变好,晶粒长大,荧光强度增强,但温度达到 1300 ℃时,样品的荧光强度稍有下降.对 1000 ℃煅烧所得的样品进行低温二次煅烧处理表明,处理后的样品的物相和形貌无明显变化,但晶粒排列更有序,Eu³⁺更均匀的置换 Y³⁺格点位置,同时也减少了表面缺陷,使荧光性能有明显增强.

关键词:Y₃Al₅O₁₂:Eu³⁺;溶胶-凝胶法;二次煅烧;荧光性能

中图分类号:O482.31

文献标志码:Λ

白光发光二极管(WLED)被认为是 21 世纪最有潜力的新光源,其从根本上改变人类的生活,因而成为 竞相研究的对象^[1-2].在生产 WLED 的途径中,近紫外光激发三基色荧光粉的方法具备原料廉价、操作简便 等优点,且用该方法易控制三基色荧光粉的比例,便于调节色温和显色性^[3].荧光粉的质量是制备的 WLED 器件性能的关键,红色荧光粉对 WLED 的显色性以及色温起重要作用^[4-5],其用量占 WLED 制备中所需荧 光粉的 60%~80%^[6],目前研究的红色荧光粉发光效率较低,色纯度较差,因此开发高效价廉的红色荧光粉 是一个迫切的任务.

为了提高荧光粉的发光亮度, 部盛夏等^[7]采用共沉淀-喷雾干燥法制备出了无团聚的 Ce³⁺ 掺杂 Y₃Al₅O₁₂(YAG: Ce³⁺)荧光粉, 赵爱平等^[8]通过超声共沉淀方式制得了有均匀的晶粒粒径、更窄的粒径分 布及更高的发光强度的 YAG: Ce³⁺荧光粉, 吴冬妮等^[9]采用高温固相法合成 NaLa_{0.7}(MoO₄)_{2-x}(WO4)_x: 0.3Eu³⁺, 通过引入钨酸来提高发光强度, 孙晓园、刘慧敏等都通过掺杂其他离子不同程度提高了发光强 度^[10-11]. 而蒋春东等^[12]人以高温固相法合成了 Eu³⁺激发 Gd³⁺敏化的 YPO₄: Gd, Eu 荧光粉, 发现二次煅烧 可以明显提高材料的发光强度, 二次煅烧的方法使样品晶粒表面变得平整光滑, 因此推断荧光性能与样品的 表面形貌以及表面晶格畸变、缺陷、配位离子等有关. 二次煅烧使颗粒形貌规则、粒径均匀, 而且还能消除晶 格畸变等, 所以能够有效提高发光强度.

本文以金属硝酸盐和稀土氧化物为原料,柠檬酸作配位剂采用溶胶-凝胶法制备了 YAG: Eu³⁺,以不同的温度煅烧,分析所得样品的物相结构以及形貌特征,研究其荧光性能随煅烧温度的变化,然后将 1000 ℃煅烧所得的样品在 800 ℃下进行二次煅烧,以期改善晶粒的表面形貌来提高样品的荧光性能.

1 实 验

按 $(Y_{1-x}Eu_x)_3Al_5O_{12}$ (其中 x=0.07)的化学计量比精确称取药品,将 Eu₂O₃用硝酸溶解至澄清后在电

收稿日期:2016-12-08;修回日期:2017-01-21.

通信作者:王显威, E-mail: xwwang2000@163. com.

基金项目:国家自然科学基金(51402091;11304082;11404102;51601059);河南师范大学博士科研启动经费 (5101029170290);河南省前沿物理与清洁能源材料特色学科群资助项目.

作者简介:孙凌云(1993-),女,河南南阳人,河南师范大学硕士研究生,研究方向为功能材料,E-mail:lynne_sun@126. com.

炉上缓慢蒸干,去除多余的硝酸,再加入少许去离子水溶解得到溶液 A;将 Y(NO₃)₃・6H₂O 和 Al(NO₃)₃・ 9H₂O 分别溶于适量去离子水中得到溶液 B,然后将溶液 B 倒入溶液 A 的烧杯中,混匀后加入 C₆H₈O₇・ H₂O,柠檬酸与总的金属离子物质的量比为 1:1.将混合溶液置于 80 ℃水浴中搅拌 2~4 h,直至形成透明 的浅黄色胶体.将形成的胶体在 180 ℃烘箱中加热得到泡沫状固体,稍研磨得到浅黄色前驱体粉末.最后以 不同的温度在马弗炉中煅烧 2 h,得到最终的荧光粉体.之后又将 1000 ℃煅烧 2 h 所得样品置于管式炉中分 别在空气与真空两种条件下以 800 ℃进行 2 h 的二次煅烧.

利用 X 射线衍射仪(D8 discover,德国布鲁克公司)对样品的相结构进行检测分析,利用比表面积测定 仪(F-Sorb 1400,北京金埃谱科技有限公司)对样品的比表面积进行分析(用比表面积为 9.1 m²/g 的炭黑 G8 作标样),利用场发射扫描电子显微镜(Zeiss SUPRA 40,德国蔡司公司)观察分析样品的表面形貌,利用 荧光分光光度计(F-208 型,天津港东科技发展有限公司)测定样品的荧光性能,激发狭缝和发射狭缝都设为 5 nm,样品后安置 430 nm 的滤光片以减少激发光的干扰.

2 结果分析

2.1 煅烧温度对(Y_{0.93}Eu_{0.07})₃Al₅O₁₂性能的影响

由图 1 可以看出前驱体在 600~700 ℃下煅烧 2 h 后,XRD 图中在 20=31°附近有一个宽化且很弱的衍 射峰,样品呈现为非晶态.在经 800 ℃煅烧 2 h 所得样品的 XRD 图谱中出现了 Y₃Al₅O₁₂(YAG)的衍射峰, 且无杂相,但强度较弱,结晶不完全.在 900 ℃煅烧所得样品的 XRD 中不仅出现了 YAG 的衍射峰,还出现 了杂相 YAlO₃(YAP,PDF:74-1334)的衍射峰.当煅烧温度升高到 1000 ℃以上时 YAP 的衍射峰消失,样品 为单一的 YAG 纯相.这与张乐等^[13]以及夏国栋等^[14]用凝胶燃烧法制备 YAG 粉体的物相演变过程不太一 致,在该 YAG 的形成过程中出现了 YAP 的相,原因是反应体系中物料混合不均匀,出现氧化钇相的偏 析^[15],易于先形成 YAP 相,但随着煅烧温度的升高,YAP 相消失.在 1000 ℃以后,随煅烧温度的升高,衍射 峰形变得狭窄尖锐,同时峰强逐渐增强,说明样品的结晶度越来越好.因为 Eu 与 Y³⁺的电位相同且半径相 近(Eu³⁺的半径为 0.097 nm,Y³⁺的半径为 0.090 nm)^[16],所以 Eu³⁺取代 Y³⁺位并不会对 YAG 的晶格结构 有太大影响,但是随着煅烧温度的升高,衍射峰位逐渐右移.





选取 45°~48°范围内的一个衍射峰(532),用布拉格方程计算,得到不同条件煅烧的样品的晶格常数如

表格 1 所示,已知 YAG 晶体属于立方晶系,根据衍射峰位随温度升高的右移,计算得到晶格常数随温度升高而逐渐减小.原因是随着温度的升高,Eu³⁺在 YAG 中的分布更均匀,能够更均匀的取代 Y³⁺位,使晶格常数减小.

表 1 以不同方式处理的(Y_{0.93} Eu_{0.07})₃ Al₅ O₁₂ 粉体的晶格常数

煅烧温度/℃	晶格常数 a/nm
800	1.204 92
900	1.204 43
1000	1.203 45
1100	1.201 49
1200	1.201 01
1300	1.200 52
800(空气)	1.202 96
800(真空)	1.201 98

从图 2 中可以看出煅烧温度为 600 °C 和 700 °C 时,样品呈现出片状聚集的形貌,在 800 °C 时片上开始出 现颗粒的最初形貌,整体上并未从片上分离,当煅烧温度达到 900 °C 时,小颗粒已经分离出来,此时的颗粒体 积较小,呈圆球状,这些圆球状小颗粒紧密堆积成块.煅烧温度高于 900 °C 时的样品主要是由小颗粒堆积而 成的块状物质,随着煅烧温度的升高,小颗粒开始长大、粘连、变长,最终呈现出长条状,晶粒堆积紧密,到 1300 °C 时晶粒最大,但较分散.对这些样品进行比表面积测试,发现当煅烧温度从 600 °C 升高到 900 °C 时, 样品的比表面积随煅烧温度升高而增大,即颗粒尺寸随温度升高而减小,样品逐渐结晶,物相慢慢形成.而煅 烧温度从 900 °C 到 1300 °C,其比表面积随煅烧温度升高而减小,即晶粒尺寸随温度升高而增大.样品的形貌 分析与比表面积分析得出的结论一致,进一步确定了样品晶粒的变化规律.

图 3 左边是 300~500 nm 范围内为激发光谱,测试时以 591 nm 作为发射波长,激发光谱主要由 Eu³⁺离 子 4f[°] 电子组态组成, f − f 跃迁以⁷F₀ →⁵L₆ 跃迁为主, 对应于在 394.9 nm 处的最强激发峰, 另外还有 362.9 nm、382.9 nm 处有峰,分别对应于⁷F₀→⁵D₄ 跃迁和⁷D₀→⁵G₂ 跃迁^[17-18],此三处峰对应的波长的光, 应位于紫光及紫外光区.在激发光谱中 394.9 nm 处的峰值最高,所以在测发射光谱时,用 394.9 nm 的光作 为激发光.图3右侧是500~700 nm 范围内的发射光谱中,600 C煅烧的样品无荧光效应,而同为非晶态的 以 700 ℃煅烧的样品,已经开始出现荧光效应. 煅烧温度为 700 ℃和 800 ℃时,最强的发射峰在 614 nm 附 近,对应于⁵D₀→⁷F₂ 受迫电偶极跃迁,为红光发射^[19]. 煅烧温度在 800 ℃以上时最强发射峰在 590.5 nm 处, 属于⁵D₀→⁷F₁ 磁偶极跃迁,为橙光发射.随着煅烧温度的升高,⁵D₀→⁷F₁ 的强度高于⁵D₀→⁷F₂ 而接近橙光发 射,原因是较高的煅烧温度,可以促使材料结晶,形成良好的 YAG 相;在煅烧温度较低时,材料中存在的有 机基团阻止了晶粒的长大,材料结构为有机网络凝胶中存在大量微小的纳米粒子晶核,这些晶核存在大量的 表面和界面,因此煅烧温度较低的样品的晶体结构较纯相 YAG 的结构存在畸变扭曲,造成了主发射峰位的 偏移[14-20]. 从激发和发射光谱中可以看出样品的荧光强度随煅烧温度的升高而增大,但在1300 C煅烧的样 品荧光强度稍有降低.由上述 XRD 的分析结果可以看出,随着煅烧温度的升高,Eu³⁺可以更均匀的置换 Y³⁺格点位置,晶格常数减小,Eu³⁺的均匀置换有利于荧光现象的发生,使样品的荧光强度增强.另外,结合 形貌分析结果可以看出,煅烧温度越高,结晶程度越高,晶粒变大且堆积紧密,使得表面缺陷减少,因此样品 的荧光强度提高.但是当煅烧温度升高到1300℃时,开始出现晶粒团聚黏合的现象,对荧光性能不利^[21].

激发光在 394.9 nm 最优,发射光在温度较高时稳定在 590.5 nm 处,激发强度和发射强度都随着温度的升高而增强,可以归结为 2 个方面:1)Eu³⁺均匀的置换了 Y³⁺的格点位置,Eu³⁺的均匀置换有利于荧光现象的发生;2)晶粒的长大和紧密堆积,使得表面缺陷减少,因此样品的荧光强度提高.

2.2 二次煅烧对(Y_{0.93}Eu_{0.07})₃Al₅O₁₂性能的影响

为了探究所制得的荧光粉的热稳定性,将 1000 ℃煅烧后所得纯 YAG 相的荧光粉进行二次煅烧,并通 过对比二次煅烧前后样品的荧光性能的变化,判断二次煅烧对 YAG: Eu 荧光粉性能的影响. 从图 4 中可以 看出在空气中或在真空中二次煅烧的样品均未出现杂相,热稳定性良好. 在空气中和在真空中以 800 ℃二次 煅烧的样品的衍射峰位都向右有不同程度的偏移,在真空中二次煅烧样品的衍射峰位偏移程度更大. 由表格 1 中数据可以看出,不管在空气中还是在真空中,二次煅烧后得到的样品依旧为立方晶体,只是样品的晶格常数在二次煅烧后比二次煅烧前(即1000℃煅烧)有所减小,这说明在二次煅烧中,Eu³⁺可以更均匀置换Y³⁺格点位置,使晶格常数变小.



(a):600 ℃; (b)700 ℃; (c)800 ℃; (d)900 ℃; (e)1000 ℃; (f):1100 ℃; (g)1200 ℃; (h)1300 ℃.
 图2 经不同温度煅烧2 h所得(Y_{0.99}Eu_{0.07})₃A1₅O₁₂粉体的SEM图



图4 1000 ℃煅烧2 h所得荧光粉在空气中以及在真空中经800 ℃进行2 h二次煅烧所得样品的XRD图谱(a), (532)晶面对应的衍射峰(b)

在空气中以及在真空中经 800 ℃进行二次煅烧后样品的 SEM 图像(图 5)与煅烧前样品的 SEM 图 (图 2(e))比较,致密度有少许变化,二次煅烧后样品的晶粒分布更致密,比较图 5(a)与(b)可以看出,在空气中二次煅烧后样品致密但出现了团聚现象,而在真空中二次煅烧后样品颗粒致密且均匀.



(a)在空气中二次煅烧;(b)在真空中二次煅烧图5 1000 ℃煅烧2 h所得荧光粉经800 ℃进行2 h二次煅烧所得样品SEM图

图 6 为二次煅烧所得样品的激发光谱和发射光谱,与二次煅烧前的样品相比,不管在空气中还是在真空中,二次煅烧均使样品的荧光强度增强,但以 800 ℃二次煅烧在真空中处理的样品的荧光性能比在空气中处理的样品荧光性能更优,这与样品颗粒的致密度密切相关,表面缺陷的减少使样品的荧光性能增强.另外, Eu³⁺的均匀置换也会影响样品的荧光性能,晶格常数的减小,说明 Eu³⁺更均匀的置换了 Y³⁺格点位置, Eu³⁺的均匀置换有利于荧光现象的发生,因此,样品的荧光性能增强.在真空或空气中以 800 ℃对样品二次 煅烧,均未使样品的物相变化,说明样品具有良好的热稳定性;而且二次煅烧后,样品的荧光性能有较大幅度 的提高.对样品进行二次高温处理,使晶粒更有序的排列,Eu³⁺更均匀的置换 Y³⁺格点位置,同时也减少了 表面缺陷,不但没有破坏发光机制,反而使发光性能更好,所以,可以用在真空中二次煅烧的方法制备高荧光 强度的样品.



3 结 论

稀土元素 Eu³⁺ 在钇铝石榴石 YAG 中主要为⁵D₀→⁷F₁ 磁偶极跃迁,对应的发射光谱为 590.5 nm 的橙 色光,但在煅烧温度较低时,还存在⁵D₀→⁷F₂ 的红色发光带,在荧光材料研究领域有相当广泛的应用.在不 同煅烧温度对材料性能影响的研究中,随着煅烧温度的升高,荧光强度增大,1300 ℃煅烧时荧光强度略有下 降.对不同气氛二次煅烧的研究表明,YAG: Eu³⁺材料的荧光性能对温度以及气氛具有较高的稳定性,且经 二次煅烧后样品的荧光性能有较大幅度的提高,可以采用二次煅烧的方法提高荧光材料的荧光性能.

参考文献

- Song Zhen, Liao Jing, Ding Xianlin, et al. Synthesis of YAG phosphor particles with excellent morphology by solid state reaction[J].
 Journal of Crystal Growth, 2013, 365: 24-28.
- [3] 郭锐,汤松龄,程抱昌,等.白光LED用Eu³⁺激活红色荧光粉的研究进展[J].材料导报,2013,27(15):1-7.
- [4] 刘永,程萍,杨至雨,等. 红色荧光粉 La₂Mo₂O₉: Eu³⁺, W⁶⁺的制备及发光性能[J]. 发光学报, 2015, 36(4): 424-428.
- [5] 罗洋,江建青,侯得健,等.共沉淀法制备暖白光 LED 用 Na₂TiF₆: Mn⁴⁺ 红色荧光粉及其发光性能研究[J].发光学报,2015(12): 1402-1408.
- [6] 程士宝,陈晓霞,李诚伍.红色荧光材料的研究现状[J].化工文摘,2009(01):57-58.
- [7] 郜盛夏,陈毅彬,曾人杰.无团聚 YAG: Ce³⁺荧光粉的制备与表征[J].发光学报,2010,31(6):806-811.
- [8] 赵爱平,邓宏,刘峰.不同工艺下 YAG: Ce³⁺荧光粉的超声共沉淀合成及表征[J].发光学报,2011,32(11):1104-1108.
- [9] 吴冬妮,崔瑞瑞,龚新勇,等. 新型红色荧光粉 NaLa_{0.7} (MoO₄)_{2-x} (WO₄)_x: 0.3 Eu³⁺ 的制备及发光性质研究[J]. 发光学报, 2016, 37(3):274-279.
- [10] 孙晓园,王玉晓,祁金刚,等. M₂Eu_xLn_(1-x)AlO₅(M=Ca,Sr,Ba,Ln=La,Gd,Lu)红色荧光粉发光性质的研究[J]. 发光学报,2016, 37(2):138-143.
- [11] 刘慧敏,孙晶,张敏,等. 柠檬酸凝胶燃烧法制备 GGG: Eu³⁺, Bi³⁺多晶发光粉体及其表征[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(3): 716-720.

[12] 蒋春东,张萍,吴疆. YPO4: Gd, Eu 荧光粉的制备和发光性能研究[J]. 科学技术与工程, 2014(16):1-5.

- [13] 张乐,韩朋德,陈雁,等.柠檬酸凝胶燃烧法合成 YAG: Ce,RE 荧光粉及其光谱性能研究[J]. 人工晶体学报,2011 (03):677-683.
- [14] 夏国栋,周圣明,张後计,等. 凝胶-燃烧法合成 YAG: Eu³⁺纳米荧光材料的结构和发光性能[J]. 无机化学学报,2005,21(8): 1203-1207.
- [15] 李永绣,闵宇霖,周雪珍,等.有机-无机杂化凝胶法合成 YAG: Ce³⁺荧光粉的包膜及其稳定性[J].无机化学学报,2003,(11): 1169-1174.
- [16] 蒲勇,朱达川,马明星,等.化学共沉淀法制备的(Y_{1-x-y},Gd_y)₂O₃: xEu³⁺红色荧光粉及其发光性能[J].发光学报,2012,33(3): 247-252.
- [17] 王喜贵,薄素玲,齐霞,等. CaMoO4: Eu³⁺发光材料的制备和发光性质的研究[J]. 无机化学学报,2009(02):350-353.
- [18] 吴冬妮,崔瑞瑞,邓朝勇.白光LED用红色荧光粉 Sr_{0.7}Ca_{0.3-2x}MoO₄Eu³⁺_xNa⁺_x的制备及发光性能研究[J].光电子・激光,2014,25(8): 1516-1520,
- [19] 罗琦,李润华,孟建新,等. EuCl₃・6H₂O中 Eu³⁺的⁵D₀−⁷F₀ 跃迁的"反常"温度效应及其跃迁机制研究[J]. 光学学报,1997,17(11): 1503-1508.
- [20] IIora D A, Andrade A B, Ferreira N S, et al. X-ray excited optical luminescence of Eu-doped YAG nanophosphors produced via glucose sol-gel route[J]. Ceramics International, 2016, 42(8):10516-10519.
- [21] 刘军,康明,孙蓉,等.共沉淀法合成 CaO: Eu³⁺红色荧光粉的研究[J].化工新型材料,2009,37(4):23-25.

Synthesis and Luminescent Properties of $Y_3Al_5O_{12}$: Eu^{3+}

Sun Lingyun¹, Wang Xianwei¹, Shang Jun¹, Hu Peng^{1,2}, Wang Xiaoer¹

(1. College of Physics and Materials Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiaozuo University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Eu^{3+} doped $Y_3 \Lambda l_5 O_{12} (Y \Lambda G)$ red phosphors were prepared via a simple sol-gel method calcinated at different temperature. The result shows that the sample calcined at 700 °C is amorphous, and the sample has begun to appear fluorescent properties. $Y_3 \Lambda l_5 O_{12}$ pure phase was detected in samples calcined at 1000 °C. With the increase of calcination temperature, grain size becomes larger, and the crystallinity and the fluorescence intensity of the sample become better, while the fluorescence intensity of the samples decreased slightly for samples calcined at 1300 °C. The phase composition of the sample treated by secondary calcination have no significant changes, but the grain arrangement more orderly, Eu^{3+} more homogeneous permutation Y^{3+} point location, also reduced the surface defects, that makes the fluorescence performance enhanced significantly.

Keywords: $Y_3 \Lambda l_5 O_{12}$: Eu^{3+} ; sol-gel method; secondary calcination treatment; luminescence properties

[责任编辑 杨浦]