Vol. 18, No. 4 Apr., 2002

研究简报

甘氨酸燃烧合成 YAG: Tb 荧光粉的微观结构和发光特性

石士考* 王继业 (河北师范大学化学学院,石家庄 050091)

关键词	YAG: Tb	发光	燃烧合成	徽观结构
分类号:	0614			

YAG(Y₃Al₃O₁₂)属立方晶系、Y³⁺离子半径与三 价稀土离子的半径相近,可以在YAG中掺入一定量 的三价稀土离子作为激活剂。当Tb³⁺离子掺入YAG 中取代Y³⁺时,形成了YAG:Tb荧光粉。YAG:Tb受 温度变化影响较小、更为重要的是在极高的电流密 度下,不容易出现饱和效应,因而被用作彩色投影电 视及其它显示器的绿色稀土荧光粉⁽¹⁻⁴⁾。YAG:Tb荧 光粉的传统制备方法是在高温(>1500℃)下,以相 应的氧化物或盐类为原料,机械混合、进行固态烧结 反应合成。它的弊端在于合成所需温度太高、而且 极不易得到单相YAG,即使在1600℃烧结、依然含 有YAlO₃和Y₂O₃杂相。只有加入助熔剂(例如 BaF₂) 后才可以在1500℃得到结晶良好的纯YAG相,所 得产品的粒径过大、需要研磨才能使用。而助熔剂 的加入,对YAG:Tb的发光性质有不利影响。

近年来、溶胶-凝胶法^[5,6]、沉淀法^[7,8]和金属有 机物热解法^[9]被用来制作 YAG 的前驱体。由于是在 液相中反应,各组分的含量可精确控制,灼烧合成后 的产物基本上能保持单相。但这些制备 YAG 前驱体 的方法繁琐、时间较长。本论文以甘氨酸作助燃剂、 采用燃烧法合成了 YAG: Tb 前驱粉末,前驱粉末经 过 950℃或 1450℃烧结后,得到了精细粒度的 YAG: Tb 荧光粉,用 XRD、SEM 和 PL 光谱等技术、 分析了样品的结构、形貌和发光性质。

1 实验部分

1.1 YAG: Tb 荧光粉的合成

收稿日期:2001-12-03。收修改稿日期:2002-01-22。 河北省自然科学基金资助项目(No. 299193)。

将高纯 Y₂O₃和 Tb₄O₇分别溶解在少量浓 HNO₃ 中,加入适量去离子水,配制成浓度为 0.5mol・L⁻¹ 的 Y(NO₃)₃和 0.02mol・L⁻¹的 Tb(NO₃)₃溶液;将 分析纯 Al(NO₃)₃・9H₂O 用去离子水溶解,配制成浓 度为 1mol・L⁻¹的 Al(NO₃)₃溶液。

将上述溶液以 Y: Tb: Al 为(1 - x): x: 5/3 的摩 尔比混合在一烧杯中,进行加热。混合溶液开始沸腾 后,加入定量的甘氨酸(NH₂CH₂COOH)。甘氨酸在燃 烧反应中起到助燃剂的作用、它与硝酸盐溶液发生 偶联作用,进行氧化-还原反应。开始,硝酸盐按下 式进行分解:

4M(NO₃)₃ = 2M₂O₃ + 12NO₂ + 3O₂(M = Y, Tb, Al)(1) 接着, 硝酸盐分解的产物 NO₂ 和 O₂ 与甘氨酸发生反应。反应方程式可能是:

 $4NH_2CH_2COOH + 9O_2 = 2N_2 + 8CO_2 + 10H_2O$ (2)

 $8NH_2CH_2COOH + 6NO_2 + 12O_2$ (3)

 $=7N_2 + 16CO_2 + 20H_2O$

反应(2)和(3)均为放热反应、在极短时间内产生了 大量的热量。这样使整个体系的温度迅速增加、促使 硝酸盐进一步分解,从而使得偶联反应继续进行。整 个燃烧过程在 60 秒内完成。

反应的剩余物、即 YAG: Tb 的前驱粉末在还原 气氛下, 经过 950℃或 1450℃烧结 2h 后、便合成了 YAG: Tb 荧光粉。

1.2 样品分析

由 D/max-rA 型 X 射线衍射仪测定样品的物相, S-570 型扫描电镜分析样品的形貌。用日立

^{*} 通讯联系人。E-mail: shishik@263. net

第一作者;石士考、男,35岁,副教授;研究方向;无机发光材料。

F-4500 型荧光分光光度计记录样品在室温下的激发光谱和发射光谱、激发及发射狭缝宽度均为 L.0nm,扫描速度为 2400nm・min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

YAG 具有石榴石结构、它与 YAP(YAlO₃) 及 YAM(Y₄Al₂O₃)同属 Y₂O₃-Al₂O₃ 体系的中间相¹¹⁰¹。通 常采用高温固相反应制备时, YAG 在 1400℃才出 现,而且伴有 Al₂O₃、Y₂O₃、YAM 和 YAP 等杂相。只有 加入助熔剂 BaF₂ 并且烧结温度达到 1500℃时, 产 物才能生成纯的 YAG 相¹¹¹¹。

图 1 为上述燃烧法制成的前驱粉末, 经 950℃ 或 1450℃烧结后样品的 XRD 图谱。在样品的 XRD 图谱中、所有的衍射峰均为 YAG 物相的特征峰, 和 国际标准衍射卡 No、33~40 完全一致。而其它物相 YAM 和 YAP 的衍射峰,没有被观察到。因此用燃烧 法合成的 YAG: Tb 样品均为石榴石型立方结构。指





Fig. 1 XRD patterns of YAG: Tb phosphor powders sintered at 950℃ (a) and 1450℃ (b)

标化结果表明、样品的相应面间距 d 值略大,这是 由于离子半径较大的 Tb³⁺部分取代 Y³⁺的缘故。随 着烧结温度的增加,物相 YAG 的衍射峰逐渐增强, 峰宽变窄。说明在 1450℃烧结的样品,结晶效果比 低温烧结样品好。

用 SEM 研究了不同烧结温度下样品的形貌。在 较低温度 950℃烧结后,样品的结构松散,成蜂窝形 状,未能形成明显的晶粒 (图 2a);当在较高温度 1450℃烧结后,样品产生了明显的结晶现象。虽然仍 有结团存在,但大多为单个的晶粒并且成不规则的 球型或椭圆型(图 2b)。通过 SEM 图估算,样品的粒 径在 0.6~1.4µm 之间。众所周知,采用通常的高温 固相反应制得荧光粉的颗粒度多在 5~20µm 之间、 产品必须经过磨碎研细,直到可以使用。应用本燃烧 法合成的样品,粒径小,颗粒均匀,不需经过研磨,在 实际生产中可以直接使用,因此可被称为"非球磨" 荧光粉。





虽然整个制备过程中、没有加入任何助熔剂,但 通过样品的 XRD 和 SEM 结果可以看出、样品的纯 度及其颗粒度明显得到改善。这是因为快速燃烧时 的温度可高达 1600℃^[12],这样有可能使大部分反应 物直接生成 YAG,而不是象高温固相法先生成 YAM 和 YAP。但由于燃烧时间短,使产物来不及结晶即 冷却下来,所得到的 YAG 前驱体结构松散而杂乱, 为无定型粉末。这种无定型粉末,比高温固相反应的 原材料表面积大,因此其表面能增高,加大了烧结推 动力,质点的扩散距离缩短,从而提高烧结传质的速 率、导致在 1450℃烧结后,可以得到性能优良的 YAG: Tb 荧光材料。

4

2.2 发光性质

Tb³*发光的能量分布强烈依赖于 Tb³*在基质中 的掺杂浓度⁽¹³⁾, 有关 Tb³*在 YAG 中的浓度猝灭效 应已被广泛研究^[14],通常 Tb³*的掺杂浓度 *x* 为 0.05 时,样品的发光强度较高,因此以 Tb³*的掺杂浓度 *x* 为 0.05 作为研究对象。在 YAG: 0.05Tb 的发射光谱 (图 3)中,有四个发射峰存在,分别对应 Tb³*离子的 ⁵ $D_4 \rightarrow {}^{7}F_{J}(J=3, ..., 6)$ 跃迁,两个主要的发射峰分 别位于 491nm 和 544nm。通常最高的发射峰位于 544nm,对应于 Tb³~离子的 ${}^{5}D_4 \rightarrow {}^{7}F_{5}$ 跃迁。





在 950℃烧结后, YAG: 0. 05Tb 样品的发射光谱 (图 3a)中,对应于 ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ 跃迁发射与 ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ 跃迁发射的强度之比是 53%;随着烧结温度增 至 1450℃, Tb³⁺的所有发射峰均增强 (图 3b),因此 大大提高了 Tb³⁺的发光强度。更为有趣的是对应于 ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ 跃迁发射(491nm)与 ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ 跃迁发 射 (544nm)的强度几乎相同,这与通常的 Tb³⁺的发 射光谱有明显差异。Tb³⁺的 ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ 跃迁发射 (491nm)的增强,增加了 Tb³⁺发光的兰色成分,这将 有助于改善 YAG: Tb 荧光粉的色度。这一有趣现象 产生的机理还不太清楚,可能与样品的合成条件有 关。

图 4 为经 1450℃烧结后、YAG: 0. 05Tb 样品的 激发光谱。位于 263nm 的强激发峰是 Tb³⁺的 4*f*-5*d* 电荷迁移跃迁形成的。

3 结 论

1

本论文以甘氨酸作助燃剂,采用燃烧法合成了



图 4 在 1450℃烧结后, YAG: Tb 样品的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectrum of YAG: Tb phosphor powders sintered at 1450°C ($\lambda_{sm} \approx 491$ nm)

YAG: Tb 前驱粉末, 整个燃烧过程在 60 秒内完成, 因此既安全又迅速。前驱粉末经过 950℃ 或 1450℃ 烧结后,得到了 YAG: Tb 荧光粉。整个制备过程中虽 没有加入任何助熔剂,但样品的 XRD 图中,均未出 现 YAM 和 YAP 等杂质的衍射峰,只有物相 YAG 的 衍射峰,说明 YAG: Tb 有较高的化学纯度。通过 SEM 分析,可以看出在 1450℃烧结后,样品的颗粒 均匀,粒径在 0.6~1.4 μ m 之间,可以在实际生产中 直接应用。更为有意义的是,在 YAG: Tb 的发射光谱 中,对应于 Tb³*的 $^{5}D_{4} \rightarrow ^{2}F_{6}$ 跃迁发射 (491nm) 与 $^{5}D_{4} \rightarrow ^{2}F_{6}$ 跃迁发射 (491nm) 与 $^{5}D_{4} \rightarrow ^{2}F_{6}$ 跃迁发射 (491nm) 与 $^{5}D_{4} \rightarrow ^{2}F_{6}$ 跃迁发射 (544nm)的强度非常接近,这 与 Tb³*通常的发射光谱不同,利用这一结果,可以 改变 YAG: Tb 荧光粉的色度。

致谢:本工作得到了中国科学院长春光学精密机械与物 理研究所刘行仁研究员的支持和帮助,在此深表谢意!

参考文献

- [1] Van der Weg W. F., Robertson J. M., Zwicker W. K., Pornas Th. J. A. J. Lumin., 1981, 24 ~ 25, 633.
- [2] Van der Weg W. F., Pomas Th. J. A., Vink A. T. J. Appl. Phys., 1985, 57, 5450.
- [3] Ohno K., Abe T. J. Electrochem. Soc., 1994, 141, 1252.
- [4] Blasse G., Bril A. Phys. Lett., 1967, 11, 53.
- [5] Rao R. P. J. Electrochem. Soc., 1996, 143, 189.
- [6] Carda J., MoNros G. J. Solid State Chem., 1994, 108, 24.
- [7] Gomi M., Kanie T. J. Appl. Phys. Jpn., 1996. 35, 1789.
- [8] SHI Shi-Kao(石士考), LIU Xing-ren(刘行仁) Huaxue Tongbao(Chemistry), 1998, 4, 39.

第18卷

[9] Liu Y., Zhang Z. F., King B., Halloran J., Laine R. M.	1990, 25, 1305.
J. Amer. Ceram. Soc. 1996, 79, 385.	[13] Van Uiert L. G., Johnson L. F. J. Chem. Phys., 1966, 44,
[10] Abell J. S., Harris I. R., Cockane B., Lent B. J. Mater.	3514.
Sci., 1974, 9, 527.	[14] Van der Ziel J. P., Kopf L., Van Unert L. G. Phys. Rev.
[11]Ohno K., Abe T. J. Electrochem. Soc., 1986, 133, 638.	B, 1972, 6, 615.
[12]Kingsley J. J., Suresh K., Patil K. C. J. Mater. Sci.,	

Microstructure and Luminescent Properties of Tb Doped YAG Phosphor by Combustion Synthesis with Glycine

SHI Shi-Kao* WANG Ji-Ye

(College of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091)

Luminescent terbium doped yttrium aluminum garnet (YAG: Tb) powders were prepared using yttrium and aluminum oxide precursor particles produced by combustion process with glycine. Heat treatment of the resulting precursor powders at 950°C or 1450°C for 2h, yielded pure YAG particles. The morphology of YAG: Yb phosphor after sintering at 1450°C appeared to be spherical or elliptical and the grain size of the phosphor was in the range of 0.6 to 1.4 μ m. From the photoluminescence spectra, transitions ${}^{5}D_{4}$ - ${}^{7}F_{1}$ corresponding to Tb³⁺ in YAG matrices were identified. The prominent transition ${}^{5}D_{4}$ - ${}^{7}F_{6}$ emission for YAG: 0.05Tb phosphor after sintering at 1450°C was very significant to improve the chromaticity of YAG: Tb phosphor.

Keywords:

YAG: Tb

luminescence co

combustion synthesis

microstructure

_]