

助熔剂 NaF 对 YAG:Ce 荧光粉结构及发光性能影响

黎学明* 孔令峰 李武林 杨文静
(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要: 利用化学共沉淀法, 研究氟化钠助熔剂对 YAG:Ce 荧光粉结构及发光性能影响。采用 XRD 分析不同含量氟化钠助熔剂的 YAG 晶相形成过程, 通过 SEM 和荧光光谱研究氟化钠助熔剂对其发光和形貌影响规律。结果表明, 含氟化钠助熔剂的 YAG:Ce 荧光粉, 合成温度可降低 300 °C, 且不影响 YAG 晶相形成; 随氟化钠添加量增加, 荧光粉结晶度增加, 发光强度增强; NaF 添加量 6% 为最佳, 其颗粒表面呈规则类球状, 粒径 1 μm 左右, 分布较均匀, 氟化钠在荧光粉晶相形成过程中除具有助熔剂作用外, Na⁺ 还具有电荷补偿的作用; 探讨氟化钠引起荧光粉光致发光峰蓝移的机理。

关键词: YAG:Ce³⁺; 荧光粉; 助熔剂; 电荷补偿剂

中图分类号: O614.3; O614.33+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0865-04

Effect of NaF Flux on Structure and Luminescence of YAG:Ce Phosphor

LI Xue-Ming* KONG Ling-Feng LI Wu-Lin YANG Wen-Jing
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030)

Abstract: Spherical-like Y₃Al₅O₁₂:Ce (YAG:Ce) phosphor powders with good photoluminescence intensities were prepared by co-precipitation containing NaF flux. XRD analysis shows that phase-pure phosphors can be obtained at temperatures about 1 100 °C and their crystallization enhance with increasing content of NaF flux. From SEM photographs, as-prepared particles are spherical-like shapes, narrow size distributions with mean size mostly at 1 μm. The optimal photoluminescence intensity of the YAG:Ce phosphor powders were obtained on the condition of containing 6%NaF. Apart from being used as flux in process of phosphor synthesis, Na⁺ ion in NaF is also the charge compensator. In addition, mechanism of photoluminescence peak blue shift for YAG:Ce phosphor caused by NaF flux is also discussed.

Key words: YAG:Ce³⁺; phosphor; flux; charge compensator

白光 LED 是新一代绿色、节能、长寿命的照明光源, 其实现途径主要是通过蓝光 LED 芯片激发黄色荧光粉或紫光 LED 芯片激发三基色荧光粉。与紫光 LED 芯片激发三基色荧光粉相比, 基于蓝光 LED 芯片激发掺铈钇铝石榴石 (Cerium-doped Yttrium Aluminium Garnet, 简称 YAG:Ce) 黄色荧光粉产生白光的技术途径最为成熟^[1]。

目前, YAG:Ce 黄色荧光粉合成温度通常在

1 400 °C 以上, 有必要添加助熔剂降低合成温度和增强发光性能, 以实现节能降耗的目标。因此, 一些不同种类的助熔剂被引入到 YAG 荧光粉制备中, 如硼酸、硼酸盐、氟化物等^[2-9]。以往主要使用硼酸及硼酸盐类助熔剂, 但是由于烧结后产物硬度较大, 粉碎过程中对晶体形貌破坏严重, 影响了发光性能^[2]。目前人们使用较多的是氟化物类助熔剂。对此, Ohno 等^[3,4] 在合成 YAG 荧光粉时首先引入 BaF₂/SrF₂ 助熔

收稿日期: 2008-12-22。收修改稿日期: 2009-01-21。

国家自然科学基金资助项目 (No.10476035), 重庆市自然科学基金重点资助项目 (No.2005BA4016)。

*通讯联系人。E-mail: xuemingli@cqu.edu.cn; Tel: 65106558, 13883051368

第一作者: 黎学明, 男, 41 岁, 教授; 研究方向: 材料物理与化学、稀土发光材料。

剂,有效降低了石榴石相结晶温度;黎学明等^[8]采用化学共沉淀法,发现 NaF 助熔剂能提高 YAG:Ce 荧光粉发光强度 20%,且荧光粉粒径能够控制在亚微米级;Tao 等^[9]则发现添加氟化物的 YAG:Ce 荧光粉的发光峰蓝移,并对此现象进行初步分析。但是,这些研究仅仅从氟化物助熔剂对荧光粉发光强度、形貌以及粒径的影响入手,并没有涉及氟化物助熔剂如何在荧光粉晶相形成中发挥作用,而这对荧光粉的发光性能影响较大。因此,本文拟以 NaF 作为助熔剂,采用化学共沉淀法,研究 NaF 在荧光粉合成过程中对促进 YAG 晶相形成、改善粉体表面形貌、增强发光强度及峰位蓝移的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为光谱纯试剂;氨水、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4HF_2 和 NaF 等为分析纯试剂。

SGM3817B 型可编程箱式高温炉 (洛阳市西格马仪器制造有限公司);BT100-1J 型蠕动泵 (保定兰格恒流泵有限公司);XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (Shimadzu 公司, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 05\text{nm}$);RF-5301 型分子荧光光度计 (日本岛津公司);扫描电子显微镜 (VEGA II LMU, 捷克 TE SCAN 公司);荧光粉光谱测试系统 (杭州远方光电信息有限公司)。

1.2 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的合成

按 $\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.06}$ 化学计量比称取 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,用去离子水配制成澄清溶液,使金属阳离子总浓度达到 $0.1\sim 0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。配制混合沉淀剂,其中氨水 $2\sim 5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4HCO_3 $1\sim 2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,加入少量 NH_4HF_2 。将金属阳离子溶液用蠕动泵 (流速 $0.5\sim 5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 匀速加入混合沉淀剂中,不断剧烈搅拌,滴加过程结束后继续搅拌 $1\sim 2\text{h}$;停止搅拌,陈化 $2\sim 5\text{h}$,陈化温度 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$;倒掉上层清液,沉淀抽滤后分别用去离子水和无水乙醇洗涤,烘干后粉碎得前驱体。将前驱体粉末装入双层刚玉坩埚,在活性炭粉燃烧法提供的弱还原气氛中于 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 $2\sim 5\text{h}$ 后取出;在预烧产物中加入氟化钠,混匀研磨后,在弱还原气氛下于 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3h ,随炉冷却,得到未经球磨分散的超细荧光粉。

1.3 样品的表征

采用 X 射线衍射对荧光粉样品进行晶体结构

分析,电压 40 kV ,电流 30 mA ,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;利用分子荧光光度计测试荧光粉的激发光谱和发射光谱,激发、发射狭缝宽度均为 5 nm ;采用 SEM 对荧光粉进行颗粒形貌分析,激发电压 18 kV ,放大倍数 6000 倍;采用荧光粉光谱测试系统测试荧光粉 CIE 坐标。

2 结果与讨论

2.1 NaF 助熔剂对 YAG:Ce 荧光粉晶体结构影响

图 1 为添加不同含量 NaF 助熔剂的荧光粉 XRD 图。与标准 YAG 卡片 PDF88-2048 比较,发现未添加 NaF 助熔剂的荧光粉在 2θ 为 30.5° 、 49.5° 处 (如图 1 标注) 出现杂相峰,该杂相峰与 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 等中间相存在有关,表明荧光粉在 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧温度下并未形成完整的 YAG 晶型,有待进一步提高烧结温度;当 NaF 添加量增至 2% 后,杂相峰逐渐消失,无 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 等中间相存在,荧光粉呈明显的 YAG 立方晶型,属于体心立方晶系,空间群为 $Ia3d(230)$,晶胞参数 1.20 nm 。表明添加少量 NaF 助熔剂能够使反应物在 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧温度具有较高的反应活性,有助于 YAG 晶相的形成。

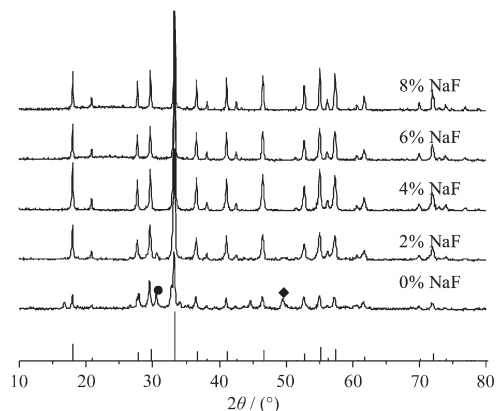


图 1 添加不同含量 NaF 助熔剂 YAG:Ce 荧光粉的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of YAG:Ce phosphor with different content of NaF flux

进一步分析荧光粉 XRD 图,还发现衍射峰强度随 NaF 助熔剂添加量的增加而增大,且其半峰宽 β 变小,峰型更尖锐。由 Scherrer 公式 $D_{hkl}=K\lambda/(\beta\cos\theta)^{[10]}$ (K 为常数, $\lambda=0.154\ 05\text{ nm}$, β 是半峰宽, θ 是衍射角) 可知,当半峰宽变小时,微晶尺寸 D 将增大,晶相排列更加有序化,结晶度也进一步提高,表明 NaF 助熔剂能够促进 YAG 晶体结构生长成型,有利于发光强度的提高。

2.2 NaF 助熔剂对 YAG:Ce 荧光粉形貌的影响

荧光粉形貌是影响荧光粉发光性能的重要因素,对于粒径均匀、尺寸 1~3 μm 、呈类球型的荧光粉而言^[1],它不仅具有分散性好、受逆面积小、存储密度高、光散射性小等特点、而且还拥有封装效果好、发光效率高等优点。图 2 给出添加不同含量 NaF 助熔剂的荧光粉 SEM 图。由图可知,在烧结温度 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,不含 NaF 助熔剂的荧光粉结晶度低、粒径不均匀、团聚严重;当加入 2% NaF 助熔剂后,荧光粉粒径大小趋于均匀,团聚现象有所缓解;

当 NaF 助熔剂添加量增至 6% 时,荧光粉颗粒呈类球形、均匀、无团聚,粒径 1 μm 左右,使用时也不需球磨。在高温下荧光粉颗粒会团聚导致荧光粉颗粒变大,没有助熔剂存在时,荧光粉颗粒各个方向生长不均匀,导致最后得到的荧光粉形貌不佳;助熔剂 NaF 的熔点 993 $^{\circ}\text{C}$,当烧结温度达到 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,NaF 溶解成液相,荧光粉颗粒在液相中相互碰撞,各个方向生长趋势相近。因此,助熔剂的添加能够有效控制 YAG 荧光粉的形貌和尺寸,使其粒径均匀并呈类球状疏松颗粒,提高其光致发光性能。

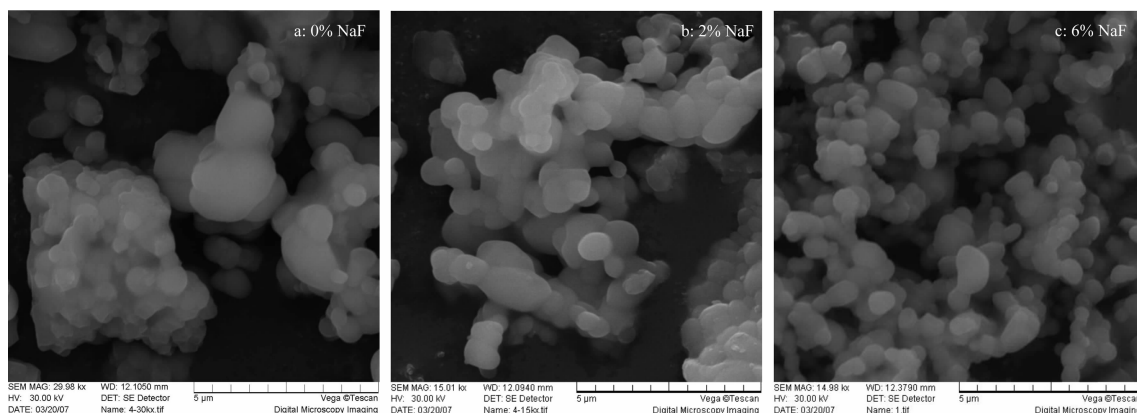


图 2 添加不同含量 NaF 助熔剂 YAG:Ce 荧光粉的 SEM 图

Fig.2 SEM images of YAG:Ce phosphor with different content of NaF flux

2.3 NaF 助熔剂对 YAG:Ce 荧光粉发光性能的影响

图 3 为添加不同量 NaF 助熔剂的荧光粉光致发光谱,其激发波长 468 nm。分析发现,荧光粉光致发光峰值波长介于 550~560 nm,呈典型黄光;随着 NaF 助熔剂添加量增加,荧光粉光致发光强度显著增加,且发光峰值波长出现蓝移;当 NaF 助熔剂添加量为 6% 时,发光强度提高近 30%;但进一步添加

NaF 助熔剂至 8% 时,荧光粉发光强度反而有所降低。其原因在于 NaF 助熔剂在 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 烧结温度下呈液相,能够渗入反应物颗粒缝隙之中并完全润湿颗粒表面,形成液/固界面,提高了原子和离子的扩散、迁移速度,改善了 YAG 结晶度,且激活剂离子均匀分布,使荧光粉发光强度增加。同时,氟离子的引入也有助于降低声子能量,增加辐射跃迁概率,提高荧光粉发光效率,因为引入的氟离子能够与物料发生化学反应生成铝酸盐中间产物,改变石榴石相形成过程,促进 YAG 晶相形成。但是,氟离子加入太多,则会出现氟离子过度填充占据晶间间隙,引起晶体坍塌,影响荧光粉发光强度。

同时,由于 NaF 助熔剂中 Na^+ 离子半径 0.102 nm 与 Ce^{3+} 离子半径 0.103 nm 相近,使 Na^+ 容易进入晶格并取代 Ce^{3+} 。从电荷补偿角度考虑,在高温还原气氛下制得的样品中,氧空位是最主要的本征缺陷^[12],而 Na^+ 离子取代 Ce^{3+} 离子正好可以补充氧空位^[13,14]所带来的电荷失衡,且能够补偿 YAG 晶体的晶格参数,减少晶格缺陷,提高激活中心活性,增强发光效率。

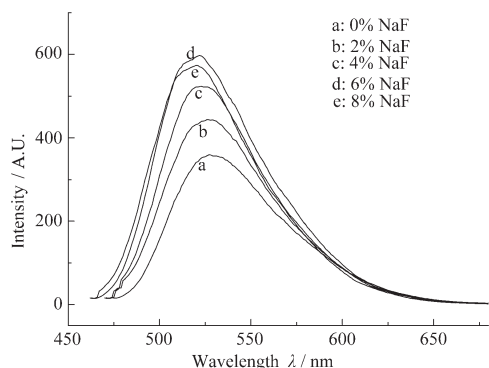


图 3 添加不同含量 NaF 助熔剂的 YAG:Ce 荧光粉发射光谱

Fig.3 Emission spectra of YAG:Ce phosphor with different content of NaF flux

进一步分析图 3、图 4, 可以看出添加 NaF 助熔剂的荧光粉的发射波长确实向短波长方向发生了移动, 且 NaF 助熔剂添加量越多, 发射光向短波长方向移动越明显。其作用机理可以通过位形坐标图 5 加以解释。三价 Ce^{3+} 的电子构型是 $[\text{Xe}]4f^1$, 其中 $4f$ 轨道被旋转轨道耦合劈裂成 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$, 能级间距 2300 cm^{-1} , 自由离子 Ce^{3+} 激发态组态为 $4f^65d$ 的 $5d$ 电子所形成的 3D 项会因自旋-轨道耦合作用劈裂成 $^3D_{3/2}$ 和 $^3D_{5/2}$ 两种能态, 由于 $5d$ 电子不受 $5s^25p^6$ 电子屏蔽, 径向波函数在空间伸展, 故受基质晶格晶体场的影响强烈; 由于晶体场效应, 当主基质是 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 时, 氧的离子半径为 0.140 nm , 氟的离子半径为 0.133 nm , 两者数值相接近, 氟离子容易进入晶格取代氧离子或填补氧空位; 氟离子的离子半径比氧的小, 相应的位移就比较小, 另外, 氟离子的电负性比

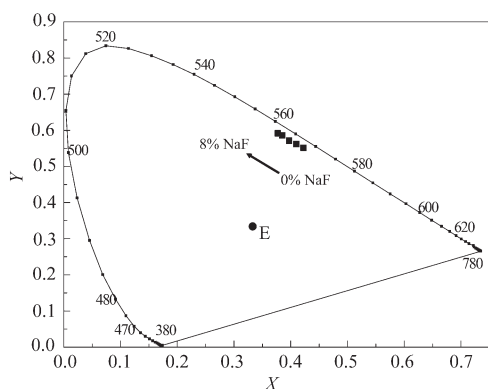


图 4 添加不同含量 NaF 助熔剂的荧光粉 CIE 图
Fig.4 CIE coordinate of YAG:Ce phosphor with different content of NaF flux

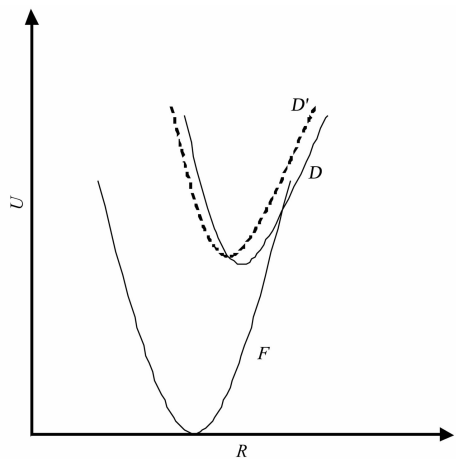


图 5 Ce^{3+} 在钇铝石榴石中位形坐标图
Fig.5 Site coordinate of Ce^{3+} in YAG phase

氧的大, 导致激发态能级能量升高, 这都会引起 Ce^{3+} 离子激发态 D 变化到 D' , 其回到基态 F 时所释放的光子能量增加, 导致激发的 $5d$ 轨道和 $4f$ 基态之间的能量差变大引起蓝移。

3 结 论

以 NaF 为助熔剂, 采用化学共沉淀法合成了类球状、颗粒规则、粒径在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的 YAG:Ce 黄色荧光粉, 有效降低合成温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 提高发光性能近 30%, 且以 NaF 添加量为 6% 最佳。氟化钠提供的液相界面, 能够增加 YAG 晶相结晶体, Na^+ 离子主要起电荷补偿作用, 而 F^- 离子则通过进入 YAG 晶格后限制 Ce^{3+} 离子位移, 进而增加释放的光子能量并引起荧光粉发射光谱峰位相对蓝移。

参考文献:

- [1] Ikesue A, Furusato I, Kamata K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, **78**(1):225~228
- [2] MA Lin (马 林), HU Jian-Guo (胡建国), WAN Guo-Jiang (万国江), et al. *Chinese J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2006**, **127**(13):348~352
- [3] Ohno K, Abe T. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **41**(5):1252~1254
- [4] Ohno K, Abe T. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, **133**(3):638~643
- [5] ZHANG Shu-Sheng (张书生), ZHUANG Wei-Dong (庄卫东), ZHAO Chun-Lei (赵春雷), et al. *Chinese J. Chin. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2002**, **20**(6):605~607
- [6] Song C X, Wu Y N, Xiong Z X. *J. Key Eng. Mater.*, **2007**, **336~338**(1):607~609
- [7] Lin Y S, Liu R S. *J. Lumin.*, **2007**, **122~123**(1):580~582
- [8] LI Xue-Ming (黎学明), TAO Chuan-Yi (陶传义), KONG Ling-Feng (孔令峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(8):1409~1414
- [9] Tao D J, Li Y Q, Cheng S F. *US Patent* 0138268, **2008**
- [10] Rosario G D, Ohara S, Mancic L, et al. *J. Appl. Surf. Sci.*, **2004**, **238**(1~4):469~474
- [11] CHEN Zhe (陈 哲), YAN You-Wei (严有为), YIN Yi (尹 懿), et al. *Chinese J. Chin. Ceramic Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2008**, **36**(9):1267~1271
- [12] Thiagarajan P, Kottaisamy M, Ramachandra R M S, et al. *J. Mater. Res. Bull.*, **2006**, **42**(4):753~761
- [13] Murata T, Tanoue T, Iwasaki M, et al. *J. Lumin.*, **2005**, **114**(3~4):207~212
- [14] Kreissl J, Troppenz U, Fouassier C, et al. *J. Appl. Phys.*, **1996**, **80**(9):5218~5222