

文章编号:1000-582X(2007)03-0113-03

# 喷雾热解制备 YAG: Ce 荧光粉及其发光性质表征\*

黎学明,李武林,孔令峰

(重庆大学 化学化工学院,重庆 400030)

**摘要:**采用喷雾干燥热解二步法制备  $Y_3Al_5O_{12}: Ce$  荧光粉. 利用 X 射线衍射、分子荧光光度法等研究柠檬酸和 NaF 等助剂添加对荧光粉结构与发光性能影响规律. 结果表明,热解温度为 1 100 °C 时,荧光粉中已不含 YAP 等过渡相;NaF 能够增加荧光粉的光致发光强度,浓度为 0.30 g · L<sup>-1</sup> 时其发光强度最大;加入柠檬酸能够改善荧光粉成型性能,且以与金属离子等摩尔加入时最佳;制备的荧光粉在 467 nm 处获得最大激发,相应的发射光谱为峰值波长 530 nm 处的宽带发射.

**关键词:**喷雾热解;YAG: Ce;荧光粉

**中图分类号:** O614.3

**文献标识码:** A

铈激活的钇铝石榴石黄色荧光粉  $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$  (简称为 YAG: Ce) 具有优良的热稳定性、良好的机械特性和发光性质,在场发射显示、阴极射线管、LED 等领域有着很大的应用潜力. 目前工业上主要用固相反应法、沉淀法合成 YAG: Ce, 其对温度和设备的要求都很高,合成的荧光材料形状不规则,而且粒径一般在几十微米,应用时需要球磨粉碎,而机械处理会严重影响到其发光特性.

目前合成 YAG: Ce 的方法还有溶胶—凝胶法<sup>[1-2]</sup>、燃烧法<sup>[3-4]</sup>、溶剂热合成法<sup>[5-6]</sup>等,虽解决了部分上述问题,但其制备过程仍显复杂,对设备要求高,不利于工业推广. 喷雾热解法制备的荧光粉因具有产物形状规则、尺寸可控、粒径分布窄、仪器设备简单、易于工业化等特点,是未来制备荧光粉的主要技术. 国内外已有研究者用此法合成 YAG: Ce 荧光粉<sup>[7-8]</sup>,但未在合成过程中加入改性物质,其发光性能、合成条件也有待进一步优化. 笔者通过对喷雾热解制备 YAG: Ce 过程中不同添加剂作用的研究,发现添加剂加入后能显著改善荧光粉发光性能.

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

Büchi Mini B-290 型喷雾干燥仪(瑞士 Büchi 公司),SGM3817B 型可编程箱式高温炉(洛阳市西格马

仪器有限公司,工作温度 1 650 °C)、XRD-6000 型 X 射线衍射仪(Shimadzu 公司,Cu K $\alpha$  线, $\lambda = 0.154\ 05\ nm$ ),RF-5301 型分子荧光光度计(日本岛津公司).

$Y_2O_3$  (99.99%),  $CeO_2$  (99.99%),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (分析纯),柠檬酸  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  (分析纯),  $HNO_3$  (65% ~ 68%), NaF (分析纯).

### 1.2 荧光粉制备

用适量浓硝酸和少许去离子水分别溶解  $Y_2O_3$  和  $CeO_2$ ,按 Y: Ce: Al 摩尔比 2.925: 0.075: 5 的摩尔比与硝酸铝溶液混合;在混合溶液中添加一定量的柠檬酸和助熔剂,使金属离子总浓度达 0.06 ~ 0.10 mol/L. 将上述配好的溶液导入喷雾干燥仪进行喷雾干燥,喷雾干燥条件为压缩空气压力 6 ~ 8 × 10<sup>5</sup> Pa,空气流速 600 L · h<sup>-1</sup>,入口温度 190 ~ 210 °C,出口温度为 115 ~ 135 °C,喷雾速度 80 mL · h<sup>-1</sup>. 收集所得初产物并转移到 25 mL 石英坩埚中,外套 100 mL 石英坩埚,并在两坩埚之间放入活性炭以提供还原气氛,盖好盖子,转移至高温炉中,在所设置温度下热解 5 h 后冷却至室温即得荧光粉.

### 1.3 理化性质表征

采用 X 射线衍射仪对样品进行晶体结构分析,实验方法是將样品放入样品架孔穴中压平至表面光滑无缝隙,在 15 ~ 95° 范围进行扫描(10° min<sup>-1</sup>),记录

\* 收稿日期:2006-10-19

基金项目:重庆市自然科学基金重点资助项目(2005BA4016).

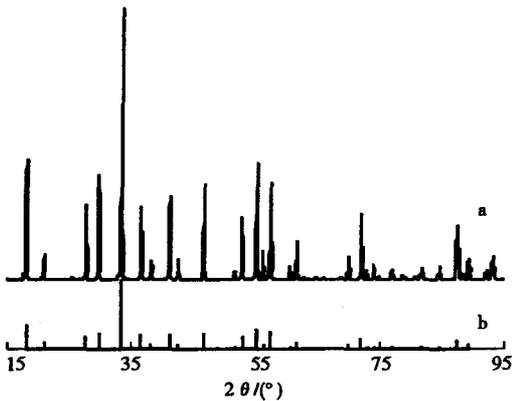
作者简介:黎学明(1967-),男,重庆大学教授,博士生导师,研究方向为材料化学,E-mail: xuemingli@cqu.edu.cn.

XRD图;利用分子荧光光度计测试样品的激发光谱和发射光谱,扫描波长范围300~700 nm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 荧光粉结构表征

可与蓝光LED芯片配合形成白光LED的YAG:Ce荧光粉的晶体结构为石榴石型,形成此晶相需经YAM( $Y_4Al_2O_9$ )、YAP( $YAlO_3$ )等过渡相,所以,在较低温度下制备出不含过渡相的产品显得尤为重要.图1给出1100℃下制备荧光粉的XRD图谱.与标准YAG卡片PDF88-2048比较,荧光粉的晶相已完全转化为石榴石相,没有出现过渡相.与高温固相法制备荧光粉时消除过渡相所需1500℃以上的高温相比,喷雾热解法确实有效地降低了YAG晶相的形成温度.增加热解温度可以提高荧光粉的结晶度,如无特殊说明,后文中的热解温度均为1300℃.



a. 1100℃处理5 h; b.  $Y_3Al_5O_{12}$  的标准衍射图谱

图1 荧光粉的x射线衍射图谱

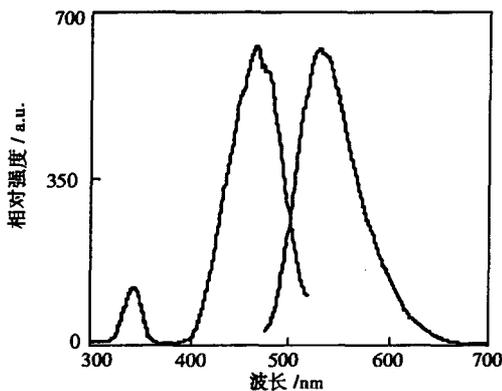


图2 样品的激发光谱( $\lambda_{em} = 530$  nm)和发射光谱( $\lambda_{ex} = 465$  nm)

### 2.2 荧光粉的光致发光特征

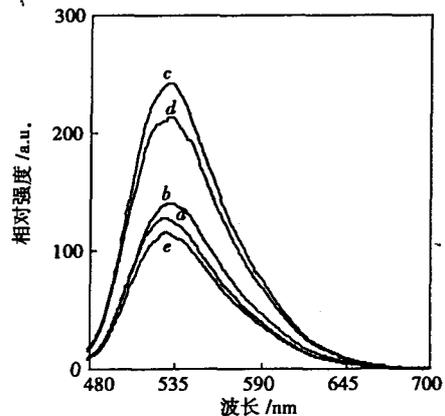
图2为制备的荧光粉激发光谱和发射光谱.从图可知,荧光粉在343 nm处有一弱激发峰,在467 nm处可获得最大激发,与目前被大量用来制备LED的蓝光

InGaN芯片的发光峰重叠,能用于白光LED制造.在YAG晶体中, $Y^{3+}$ 处在8个氧原子形成的不规则十二面体环境下,而 $Ce^{3+}$ 取代的正是 $Y^{3+}$ 的晶格位置, $Ce^{3+}$ 的5d能级受晶体场的影响比较大,在不规则十二面体晶体场作用下,其5d能级分裂成能量不等的5个能级,467 nm和343 nm则分别对应于4f到能量较低的2个5d能级的跃迁.

荧光粉的发射光谱则表现为一峰值在530 nm左右的宽峰发射,这是由于 $Ce^{3+}$ 的电子组态为 $4f^1$ ,由于自旋耦合 $4f^1$ 组态可以劈裂为 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ .电子受激跃迁至5d能级后返回4f能级就有2种方式,即 $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁和 $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ 跃迁,两者能量相差 $2000\text{ cm}^{-1}$ ,其结果在发射光谱上表现为一宽发射带.

### 2.3 添加剂对荧光粉光致发光的影响

喷雾前驱溶液中加入柠檬酸可以与金属离子有效结合,从而可保证制备的样品形态<sup>[9]</sup>;同时在烧结过程中可以燃烧形成还原气氛,有利于保持铈离子的价态.实验研究了柠檬酸对荧光粉发光性质的影响,其结果如图3所示.可以看出柠檬酸的浓度从0~ $0.16\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 变化时,荧光粉的发光强度先增加再减小,在浓度 $0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 处,即与金属离子等摩尔加入时获得的发光峰强度最大.喷雾过程中加入柠檬酸与金属离子络合,使其雾化形成的液滴在干燥时可以保持形态,如果柠檬酸加入太多,在热解过程中会产生大量气体,破坏荧光粉的表面,所以最佳的柠檬酸加入量宜与金属离子等摩尔加入.



柠檬酸浓度  $a=0$ ,  $b=0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $c=0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $d=0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $e=0.16\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图3 柠檬酸对荧光粉发光强度的影响

固相反应时加入助熔剂可以提高荧光材料的发光强度<sup>[10-11]</sup>,同样在喷雾热解中加入少量助熔剂,也将有利于提高荧光粉发光强度.实验中以NaF作为助熔剂加入到前驱体中,1300℃热解5 h后其发光峰强度与NaF的加入量的关系如图4所示.从图中可见荧光

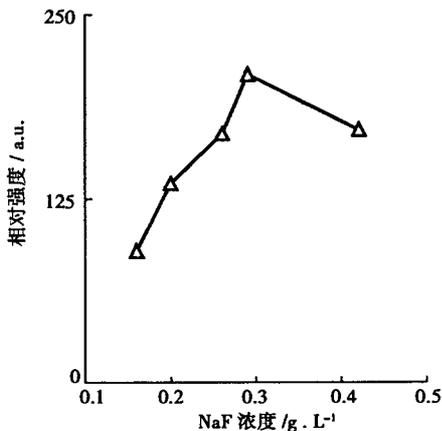


图4 NaF对荧光粉发光峰强度的影响

粉的发光峰强度随NaF的掺入呈现先增加后减小的趋势,当NaF加入 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,荧光粉的发光峰强度达最大值,NaF可与难熔的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 发生反应,生成的 $\text{AlF}_3$ 与其他原料的固相反应更易于进行,进而提高荧光粉的结晶度,故可增强荧光粉的发光。但NaF加入过多,其进入晶格的几率增加,与激活剂 $\text{Ce}^{3+}$ 的相互作用增强,使其发生无辐射跃迁的机会增多,反而不利于荧光粉的发光。

### 3 结论

实验采用喷雾热解二步法合成了钇铝石榴石结构的YAG:Ce荧光粉,其石榴石相的形成温度可降至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ,其最大激发波长为 $467\text{ nm}$ ,发射波长 $530\text{ nm}$ 。随着柠檬酸和NaF的加入,荧光粉的发光峰强呈一定规律变化,当柠檬酸浓度 $0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,NaF浓度为 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下热解 $5\text{ h}$ 制备的荧光粉发光峰强度达到最大。

#### 参考文献:

[1] TOSHIHIRO MORIGA, YUTA SAKANAKA, YOSHINORI MIKI et al. Luminescent properties of  $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  phosphors prepared by citric-gel method[J]. International Journal

of Modern Physics B,2006,20(25,26,27):4159-4164.

- [2] LI YONGXIU, LI YINYI, MIN YULIN, et al. Synthesis of YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  phosphor by polyacrylamide gel method and promoting action of  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  seed crystal on phase formation[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23 (5): 517-520.
- [3] XIA GUODONG, ZHOU SHENGMING, ZHANG JUNJI et al. Structural and optical properties of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphors by sol-gel combustion method [J]. Journal of Crystal Growth,2005,279:357-362.
- [4] FU YEN PEI. Preparation of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 414:181-185.
- [5] LIUXIA, LIU HONG, WANG JIYANG, et al. YAG:Ce nano-sized phosphor particles prepared by a solvothermal method [J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39: 1923 - 1930.
- [6] KASUYA R, ISOBE Y, KUMA H. Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  nanophosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds,2006,(408-412):820-823.
- [7] YUN CHAN KANG, I WULED LENGGORO, SEUNG BIN PARK, et al. YAG:Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Materials Research Bulletin, 2000,35:789-798.
- [8] 戚发鑫, 王海波, 朱宪忠. 喷雾热解法制备球形YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  荧光粉研究[J]. 中国稀土学报,2005,23(5):68-71.
- [9] ZHOU Y H, LIN J, YU M, et al. Morphology control and luminescence properties of YAG:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis[J]. Materials Research Bulletin, 2003,38: 1289-1299.
- [10] 马林,胡建国,万国江,等. YAG:Ce发光材料合成的助熔剂研究[J]. 发光学报,2006,27(3):348-352.
- [11] HEE SANG KANG, YUN CHAN KANG, KYEONG YOUL JUNG, et al. Eu-doped barium strontium silicate phosphor particles prepared from spray solution containing  $\text{NH}_4\text{Cl}$  flux by spray pyrolysis[J]. Materials Science and Engineering B,2005,121:81-85.

## Synthesis and Luminescence of YAG: Ce Phosphor by Spray Pyrolysis

LI Xue-ming, LI Wu-lin, KONG Lin-feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** Phosphor YAG: Ce was synthesized by a two-step spray pyrolysis process. The affects of citric acid and NaF on phosphor's photoluminescence were studied by XRD and fluorescence spectrum respectively. The result shows that YAP phase in phosphor YAG: Ce vanishes when pyrolysis temperature exceeds at  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . A small quantity of NaF is necessary for reducing formation temperature of YAG phase and enhancing photoluminescent intensity, and the optimal concentration is  $0.30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . The photoluminescence peak intensity of the particles changes with citric acid increasing and reaches the maximum value at equal metal ions. The obtained phosphor can be excited by  $467\text{ nm}$  and has a wide emission with a maximum at  $530\text{ nm}$ .

**Key words:** spray pyrolysis; YAG: Ce; phosphor

(编辑 陈移峰)