

文章编号: 1000-7032(2008)06-1013-05

Tb₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ 发光粉的微波辅助合成和性能表征

李明利, 李艳辉, 陈毅彬, 曾人杰*

(厦门大学材料学院 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用微波辅助合成-高温热处理制备了铈掺杂铽铝石榴石 (Tb₃Al₅O₁₂:Ce³⁺, 简称 TAG:Ce) 发光粉。用 XRD、SEM、激发和发射光谱等对粉末的晶型、形貌以及发光性能进行了表征。结果表明, 发光粉晶粒清晰、表面光滑, 粒径在 2 μm 以下。TAG:Ce 的激发光谱主激发峰在 467 nm, 330 nm 左右存在次激发峰, 375 nm 附近存在两个强度较弱的峰; 发射光谱峰值波长为 550 nm, 与传统固相法制备的 TAG:Ce 基本一致。与传统高温固相反应法相比, 此方法具有高效、节能、环保等优点。通过分析反应历程, 证明了 Tb₂O₃-Al₂O₃ 系统中 Al 离子的分扩散系数大于 Tb 离子的。

关键词: 稀土; TAG:Ce 发光粉

中图分类号: O482.31

PACC: 7855

文献标识码: A

1 引 言

实现 LED 白色发光的途径基本上有三种: 如用蓝光 LED 激发黄色发光粉, 用紫外或深紫外 LED 激发三种或多种发光粉的混合物, 由红、绿、蓝三基色 LED 芯片组装形成白光照明光源等。其中基于红、绿、蓝三基色 LED 芯片混合产生白光的途径存在白光颜色随时间和温度的变化而退化或不稳定、混合过程复杂、黄和绿颜色之间有间隙等缺点, 致使其发展受到一定的限制。而蓝光、紫外、深紫外 LED 激发荧光粉的实现途径, 成为半导体白光照明技术研究的主流。虽然 GE Lcore 公司、Osram 公司等已提出利用紫外或深紫外 LED 激发三种或多种荧光粉混合物产生白光的方法, 且表现出颜色还原性好、发光材料稳定性高、易于制造、白光质量高等优点, 但受到紫外或深紫外 LED 芯片发光功率低的限制, 使基于蓝光 LED 激发黄色荧光粉产生白光的技术仍为半导体白光 LED 照明发展的重要方向之一。其中, Ce³⁺ 离子掺杂的铽铝石榴石 (YAG:Ce) 作为主流白光 LED 用发光粉, 已有较多报道, 但这种白光中缺少红色光谱成分, 所以光源的显色指数较低, 颜色偏于冷白, 是其主要缺点之一^[1-5]。目前,

Ce³⁺ 离子掺杂的铽铝石榴石 (Tb₃Al₅O₁₂:Ce³⁺, TAG:Ce) 由于显色指数较高, 可作为暖白光 LED 用荧光粉^[6], 已经受到了人们的广泛关注。而用传统固相法制备的 TAG:Ce 比制备 YAG:Ce 所需的反应温度更高、时间更长^[7-9]。

微波辅助合成是近年发展起来的一种新方法, 有传统的合成技术不可比拟的优点: (1) 加热速度快; (2) 能耗小、能效高, 微波能转换为热能的效率可达 80% ~ 90%; (3) 选择性加热, 整个微波装置可以只有试样处于高温而其余部分仍处于常温状态, 环境适应性好; (4) 受热均匀; (5) 设备本身基本上不辐射热量, 同时不会有环境高温, 可改善工作环境和条件^[10]。利用微波技术合成稀土发光材料已成为当今的研究热点之一。

2 实 验

2.1 原料

本实验所用原料见表 1。

2.2 微波合成

按 Tb_{2.91}Al_{4.9}O₁₂:Ce_{0.09} 化学计量比准确称取表 1 中原料; 助熔剂 NaF 和 H₃BO₃ 的质量分数为 0.0115。在研钵中充分研磨混匀后, 装入小刚玉坩埚, 压实, 加盖后放入另一大坩埚, 大小坩埚的

收稿日期: 2008-06-20 修订日期: 2008-10-22

基金项目: 福建省科技重大专题资助项目 (2005HZ02)

作者简介: 李明利 (1982-), 男, 吉林长春人, 主要从事无机粉体材料的研究。

E-mail: linlingli527@163.com, Tel: (0592) 5977004

*: 通讯联系人; E-mail: rzeng@xmu.edu.cn

表 1 实验所用原料

Table 1 The raw materials in the experiments

原料	规格	供应商
Tb ₄ O ₇	5N	江西鸿富新材料有限公司
Al ₂ O ₃	5N	江西鸿富新材料有限公司
CdF ₃	3 5N	中国医药集团上海化学试剂公司
NaF	A. R.	中国医药集团上海化学试剂公司
H ₃ BO ₃	A. R.	中国医药集团上海化学试剂公司

夹层中填充活性炭 (C. R.) 作为微波吸收剂^[8]。将坩埚置于功率 700 W 的微波炉中 (格兰仕 WD700 L23), 加热 2 次, 每次 30 min。

2.3 高温热处理

将微波合成所制备的样品放入高温管式炉 (KSS-1 600 °C 型, 河南洛阳涧西永泰试验电炉厂) 中, 置于 N₂-H₂ 混合气 (H₂ 体积分数为 5%) 中, 1 550 °C 灼烧 2 h 随炉冷却。

2.4 表征

以转靶 X 射线衍射仪 (Panalytical X'pert Philips 公司, 荷兰) 测定粉末样品的晶型, 用 CuKα 靶, 对应的入射波长为 0.154 06 nm, 工作电流 30 mA, 工作电压 40 kV。用场发射扫描电镜 (LEO153Q LEO 公司, 德国) 观察粉体形貌, 电压为 20 kV。用荧光分光光度计 (RF-5301, SHIMADZU 公司, 日本) 在室温下测定发光粉的激发和发射光谱。

3 结果与讨论

3.1 粉体 XRD 表征

图 1 是微波辅助合成后样品的 XRD 谱图。JCPDS201242 卡片中的有一定强度的衍射峰均出

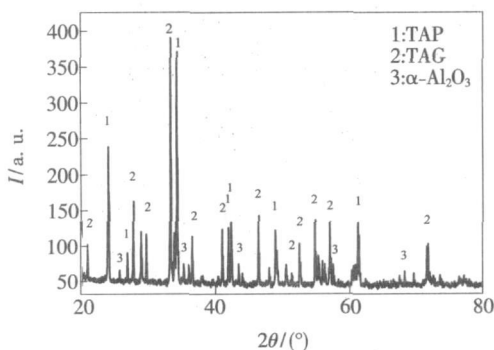


图 1 微波辐照合成后样品的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of the sample synthesized by microwave heating

现该谱图中, 说明经过微波辅助合成, 在高温热处理前样品就出现 TbAlO₃ (TAP) 相; JCPDS170735 卡片中有一定强度的衍射峰也出现在该谱图中, 说明在高温热处理前样品就含有 TAG 相; 此外, 在高温热处理前样品还含有 α-Al₂O₃ 相。

由 Al₂O₃-Tb₂O₃ 相图^[7] 可见, 组成在 Tb₂O₃ 含量为 0.35~0.5 范围内的液相, 如果发生了理想的平衡冷却过程, 将发生下述过程^[12]: 当温度降到液相温度时, 开始析出中间相; 当温度降到 1 840 °C 时, 液相和中间相反应生成最终产物 TAG。说明在理想平衡过程中, 无法直接得到最终产物 TAG, 中间相 TAP 的出现是有利的。

图 2 表明, 微波辅助合成制备的样品再经过高温热处理, 样品为单一 TAG 相; 说明经过了高温热处理完成了固相反应步骤。图中衍射峰比较尖锐, 可见高温热处理后, 发光粉的烧结所伴随的晶体生长步骤^[13] 基本完成。显然, 微波辅助合成要得到发光性能良好的陶瓷荧光粉, 需要微波辅助合成和高温热处理两个步骤, 即需采用微波辅助合成-高温热处理两步法。

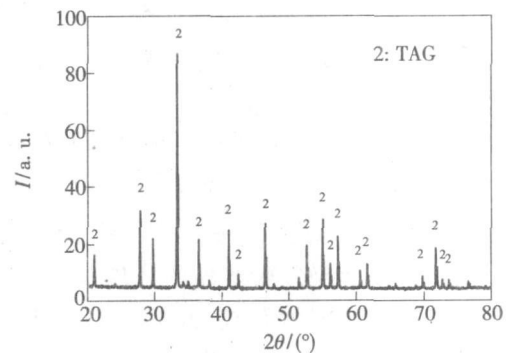
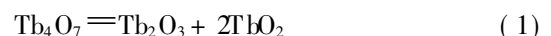


图 2 1 550 °C 高温热处理 2 h 后样品的 XRD 图谱

Fig 2 XRD patterns of the sample treated at high temperature of 1 550 °C for 2 h

Tb₄O₇ 是一种非化学计量化合物, 金属离子存在变价, Tb₄O₇ 可以看成是 Tb₂O₃ 和 TbO₂ 的混合物:



本实验用 N₂-H₂ 混合气, 在还原气氛下, +4 价 Tb 会被还原成 +3 价:

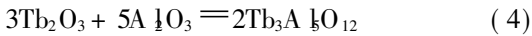


最终的 TAG 只存在 +3 价 Tb。如图 1 所示, 微波辐照合成后出现了 TAP 相和 TAG 相。可以理解为 Tb₂O₃ 和 Al₂O₃ 反应, 反应结果生成中间

产物 TAP 相:



无论反应历程如何,从 Tb₂O₃ 和 A₁O₃ 出发得到 TAG 的总反应式,可以写为:



如图 2 所示,高温热处理后,中间相 TAP 消失,系统只剩 TAG 相,其反应式如下:

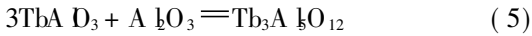


图 1 表明,微波辐照合成后就出现了 TAP 相和 TAG 相;图 2 表明,进一步高温热处理后,中间相 TAP 消失,只剩 TAG 相;显示出 A₁ 离子扩散比 Tb 离子快。由于 A₁ 离子扩散比 Tb 离子快,导致随着反应的进行,生成物中 A₁ 的含量逐步提高,直至最终生成 A₁ 含量高的 TAG。这就能够很好地解释先在图 1 观察到有 A₁ 含量低的中间相 TAP(TbA₁D₃),再在图 2 中观察到只剩下 A₁ 含量高的最终产物 TAG(Tb₃A₁O₁₂);后者是由于 TAP 与继续扩散过来的 A₁ 进行反应,生成最终产物。未发现文献报道 Tb₂O₃-A₁O₃ 系统中 A₁ 离子和 Tb 离子的分扩散系数,本研究结果证明了该系统中 A₁ 离子的分扩散系数大于 Tb 离子。

本实验在较短的加热时间内 (60 min) 得到了传统高温固相法需较长时间才能形成的晶相^[7],体现了微波辅助合成法的高效、节能和环保。

3.2 粉体 SEM 表征

由图 3 可见,颗粒团聚程度较轻。这使得所制备的荧光粉免于球磨粉碎,可提高样品的发光性能。

图中可见,粉体颗粒细小,粒径在 2 μm 以下;样品晶粒清晰、表面光滑。这可能是因为助熔剂 NaF 和 H₃BO₃ 在反应时能产生粘度较低的液相,液相均匀的分布在晶粒之间,有效地改善了粉末间接接触状态,降低了扩散阻力,促进了界面扩散

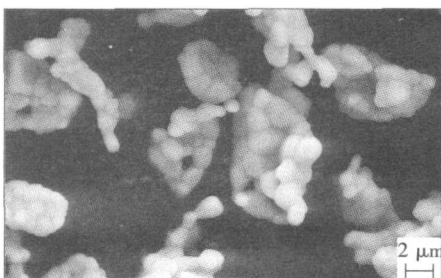


图 3 TAG: Ce 粉体颗粒的 SEM 照片

Fig 3 The SEM image of TAG: Ce powder

过程的进行,有利于晶体生长^[14, 15]。

3.3 粉体分光光度表征

3.3.1 激发光谱

TAG: Ce 的激发光谱如图 4 所示。以 537 nm 为监测波长,发光粉的主激发峰在 467 nm, 330 nm 左右存在次激发峰,他们分别对应于 Ce³⁺ 的 4f⁷ 5d 的两个最低能级的跃迁^[16]。375 nm 附近存在两个强度较弱的峰,对应于 Tb³⁺ 的 7F₆ → 5D₃ 能级跃迁^[14]。激发峰位置与传统固相法制备的 TAG: Ce^[3, 14] 基本一致。

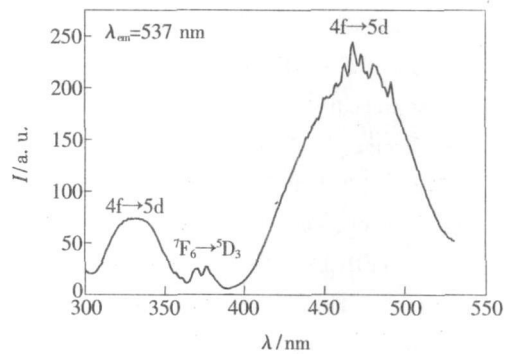


图 4 以 537 nm 为监测波长, TAG: Ce 荧光粉的激发光谱 Fig 4 Excitation spectra of TAG: Ce powder monitored at 537 nm.

3.3.2 发射光谱

以峰值为 467 nm 的激发光激发发光粉, TAG: Ce 的发射光谱如图 5 所示。发射峰位置与传统固相法制备的 TAG: Ce^[6, 17] 基本一致,主发射峰峰值位置为 550 nm,对应于 Ce³⁺ 由 5d 能级到 4f 能级的跃迁。

有文献报道用 Tb₄O₇, A₁O₃ 和 CeO₂ 为原料,在 N₂-H₂ 混合气下制备 Tb₃A₁O₁₂: Ce³⁺, 所得荧光粉发光性能良好^[8, 9, 18]。本实验在相同条件下,

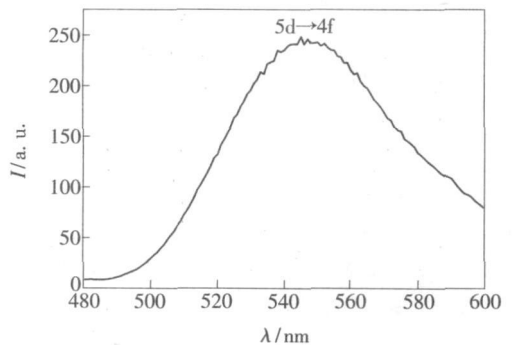


图 5 以 467 nm 为监测波长, TAG: Ce 荧光粉的发射光谱

Fig 5 Emission spectra of TAG: Ce excited by 467 nm.

也得到了发光性能良好的发光粉。

4 结 论

(1) 用微波辅助合成-高温热处理两步法,可制备出晶粒清晰、表面光滑,一次粒径在 $2\ \mu\text{m}$ 以下,团聚程度较低的 TAG:Ce 发光粉;与传统固相法所制备的荧光粉谱峰位置一致。

(2) $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系统中 Al 离子的分扩散系数大于 Tb 离子的;并通过分析反应历程,证明了这点。

(3) 与传统高温固相反应法相比,采用微波法可以在较短的时间内得到传统固相法需较长时间、较高温度才能形成的 TAP 中间相;体现了该方法的高效、节能和环保。

参 考 文 献:

- [1] Wu H aq, Pan Yuexia, Guo Chongfeng *et al*. Fabrication and properties of rare earth phosphors and their applications in white-light LEDs [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2006, **27**(2): 201-205 (in Chinese).
- [2] Wang Jilei, Wang Dajian, Li Lan, *et al*. Preparation of single host silicate phosphors for white LED and its photoluminescent properties [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2006, **27**(4): 463-468 (in English).
- [3] Yang Zhiping, Liu Yufeng, Li Xueqing. Luminescence properties of bright $\text{Ca}_2\text{SiCO}_3\text{Cl}_2\text{:Eu}^{2+}$ for white LEDs [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2006, **27**(4): 629-632 (in Chinese).
- [4] Zhang Guoyou, Zhao Xiaoxia, Meng Qingyu, *et al*. Preparation and properties of red emitting phosphor $\text{Gd}_2\text{Mg}_2\text{O}_9\text{:Eu}^{3+}$ for white LEDs [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2007, **28**(1): 57-61 (in Chinese).
- [5] Liu Xingren. Phosphors for white LED solid state lighting [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2007, **28**(3): 291-301 (in Chinese).
- [6] Chiang C C, Tsai M S, Hon M H. Synthesis and photoluminescent properties of Ce^{3+} doped terbium aluminum garnet phosphors [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2007, **431**: 298-302.
- [7] Ganschow S, Klimm D, Reiche P, *et al*. On the crystallization of terbium aluminum garnet [J]. *Cryst Res Technol*, 1999, **34**(5-6): 615-619.
- [8] Nazarov M, Noh D Y, Sohn Y, *et al*. Quantum efficiency of double activated $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**(9): 2493-2499.
- [9] Batentschuk M, Osvet A, Schieming G, *et al*. Simultaneous excitation of Ce^{3+} and Eu^{3+} ions in $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Rad. Meas.*, 2004, **38**: 539-543.
- [10] Zhai Yongqing, Liu Yuanhong, Li Chang, *et al*. Rapid synthesis of green-emitting phosphor $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ by the microwave radiation method and its luminescent properties [J]. *Chin. Rare Earths* (稀土), 2007, **28**(2): 23-29 (in Chinese).
- [11] Zhai Yongqing, Liu Yuanhong, Zhang Shaoyang. Synthesis of $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ phosphor by microwave radiation method and its luminescent properties [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2006, **27**(6): 905-909 (in Chinese).
- [12] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics* [M]. First Edition, Beijing: China Architecture & Building Press, 1982, 451-472.
- [13] Zeng Renjie. *The Chemistry of Inorganic Materials* [M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2001, 226-239.
- [14] Ma Lin, Hu Jianguo, Wan Guojiang, *et al*. Effect of flux on YAG:Ce phosphors prepared by solid-state reactions [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2006, **27**(3): 348-352 (in Chinese).
- [15] Zhang Shusheng, Zhuang Weidong, Zhao Chunle, *et al*. Influence of flux on properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ phosphor [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc* (中国稀土学报), 2002, **20**(6): 605-607 (in Chinese).
- [16] Liu Rushi, Shi Jingren. Study of formulation and mechanism of yttrium aluminum garnet phosphors for use in white light emitting diodes [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc* (中国稀土学报), 2002, **20**(6): 495-501 (in Chinese).
- [17] Chen Yibo, Wang Jing, Gong Menglian, *et al*. Comparative study on the synthesis, photoluminescence and application in InGaN-based light-emitting diodes of TAG: Ce^{3+} phosphors [J]. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**(4): 1165-1170.
- [18] Chen Du, Xiao Qingquan, Chen Chao, *et al*. Synthesis of YAG: Tb^{3+} phosphors by polymer gel method at low temperature [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2007, **28**(5): 710-714 (in Chinese).

Preparation by Microwave Assisted Synthesis and Heat-treatment at High Temperature and Characterization of $Tb_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ Phosphor

LIM ing-li LI Yan-hui CHEN Yi-bin, ZENG Ren-jie

(Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Microwave assisted synthesis together with heat-treatment at a high temperature were employed to prepare the phosphor of terbium-aluminum garnet doped by Ce^{3+} (TAG: Ce). The crystal form, particle topography and the photoluminescence properties of the powder were characterized by XRD, SEM and fluorescence spectrophotometer. SEM results show that the particles of the prepared samples are clear and smooth. Most particles have the size of less than 2 μm . The powder has slightly agglomeration. The excitation spectrum consists of two peaks with the highest intensity at 467 nm and the second at 330 nm, respectively, all corresponding to $Ce^{3+} 4f-5d$ absorption. The third peak is at 375 nm, which corresponds to ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ absorption of Tb^{3+} .

$Ce^{3+} 5d-4f$ transition is also observed clearly. The highest emission peak is at 550 nm. The reaction pathway has been analyzed, implying that the tracer diffusion coefficient of aluminum is bigger than that of terbium in $Tb_2O_3-Al_2O_3$ system. Compared with the traditional high-temperature solid-state synthesis, this route employed in this investigation has the advantages of easier synthesizing, energy saving and environmental protecting.

Key words rare earth; TAG: Ce; ceramic phosphor